Digitized by Google

VERHANDLUNGEN

DES

NATURHISTORISCH-MEDIZINISCHEN VEREINS

ZU

HEIDELBERG.

—✠—

NEUE FOLGE

ACHTER BAND

MIT 57 ABBILDUNGEN IM TEXT, 6 TAFELN UND 1 PORTRÄT.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1904—1908.

Verlags-Archiv Nr. 246.

Digitized by Google

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

Q49 .H7

Alle Rechte, besonders das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, werden vorbehalten.

Digitized by Google

328026

Inhalt.

Seite

Vereinsnachrichten 1904—05 I
Vereinsnachrichten 1905—07 IX
Verzeichnis der vom 1. April 1904 bis 15. Oktober 1905 eingegangenen Druckschriften III
Braus, H., Pfropfung bei Tieren. Mit einer Tafel (VI) 525
Bredig, G., und **E. Wilke,** Periodische Kontaktkatalyse II. Mit 22 Abbildungen im Texte 165
Brühl, J. W., und **H. Schröder,** Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern, (Pseudosäuren, Pseudobasen). I. 119
— dto. II. 182
— dto. III. 246
Bütschli, O., Über die Einwirkung von konzentrierter Kalilauge und konzentrierter Lösung von kohlensaurem Kali auf kohlensauren Kalk, sowie über zwei dabei entstehende Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk. Mit Abbildungen im Texte 277
Ebler, E., Der Arsengehalt der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. Haardt . 435
Gans, R., Die Grundgleichungen der Elektrodynamik 208
Nissl, F., Über die Entwicklung der Psychiatrie in den letzten 50 Jahren 510
Quincke, G., Eis, Eisen und Eiweiß 355
Quincke, G., Die glatte Meeresoberfläche nach dem Ausbruch des Vesuv im April 1906 367
Quincke, G., Drahtlose Telegraphie 506
Rosthorn, Professor v., Einleitende Ansprache und Begrüßung 467
Schoetensack, Otto, Beiträge zur Kenntnis der neolithischen Fauna Mitteleuropas, mit besonderer Berücksichtigung der Funde am Mittelrhein. Mit 13 Abbildungen und 3 Tafeln (I.—III.) 1
Schröder, O., Eine gestielte Acanthometride (Podactinelius sessilis nov. gen. nov. spec.) 369
— Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Myxosporidien. Mit Abbildungen im Texte 455
Schuberg, A., Über Zellverbindungen. Vorläufiger Bericht. II. 426
— Der Naturhistorisch-Medizinische Verein Heidelberg 1856—1906 . . 485
— Nachtrag 501

G4377

Digitized by Google

Seite

Schwalbe, E., Die Entstehung der Geschwülste im Lichte der Teratologie 337

Straßer, R., Über Scheinkristalle aus dem Buntsandstein bei Heidelberg. Mit 2 Tafeln (IV. V.) und 1 Textabbildung 371

Tischler, G., Ernst Pfitzer. Gedächtnisrede. Mit Porträt 397

Weber, R. H., Die Gleichungen der Elektrodynamik für bewegte Medien, abgeleitet aus einer Erweiterung des Faradayschen Gesetzes. Mit 1 Abbildung im Texte 201

— Unipolarinduktion in Dielectricis. Mit Abbildungen im Texte . . 331

Wilser, Ludwig, Die Urheimat des Menschengeschlechts 220

Band VIII wurde in 5 Heften ausgegeben.

Heft 1 pag. 1—164, Tafel I—III, Ende September 1904.
„ 2 „ 165—276, S. I—VIII, Mitte November 1905.
„ 3/4 „ 277—466, Tafel IV und V, Mitte April 1907.
„ 5 „ 466—539, S. IX—XIII, Tafel VI, Dezember 1908.

Digitized by Google

Vereinsnachrichten.

April 1904—Oktober 1905.

Im Vereinsjahr 1903/04 wurden während des Sommers in den Gesamtsitzungen folgende Vorträge gehalten:

6. Mai 1904. G. Bredig. Über die minimale katalytische Schichtdicke und über Prokatalysatoren.

3. Juni „ G. Landsberg. Über Stetigkeit und Differentialquotient.

„ „ A. Schuberg. Einige Beobachtungen an Cilien von Infusorien.

1. Juli „ R. H. Weber. Eine Nernstlampe aus Glas und die Quecksilberbogenlampe.

„ „ G. Quincke. Über den Kjendalsgletscher in Norwegen.

Im Vereinsjahr 1904/05 wurden in den Gesamtsitzungen folgende Vorträge gehalten:

4. Nov. 1904. G. Tischler. Die neueren Ansichten über die Perception des Schwerkraftreizes bei den Pflanzen.

„ „ A. Kalähne. Über die von Herrn Le Bon entdeckte Strahlung des Chininsulfats.

2. Dez. „ G. Bredig. Pulsierende Reaktionen.

„ „ L. Wilser. Die Urheimat des Menschengeschlechts.

10. Jan. 1905. Feinberg (Berlin), als Gast. Über die Erreger der bösartigen und gutartigen Geschwülste und über Maßnahmen zur Verhütung der Infektion mit denselben.

20. Jan. „ A. Schuberg. Über neue Sporozoen: a. Myxosporidien aus der Forelle; b. Coccidien aus einem Blutegel.

3. Febr. „ E. Becker. Der Roßbergbasalt bei Darmstadt.

3. März „ A. Sticker (Frankfurt a. M.), als Gast. Ein Beitrag zur Lehre der Kontagiosität des Krebses.

Digitized by Google

5. Mai 1905. Lichtenberg. Die Einteilung der accessorischen Geschlechtsdrüsen mit Berücksichtigung ihrer Entwickelungsgeschichte u. der vergleichenden Anatomie.

2. Juni „ W. Spitz, als Gast. Geologische und paläontologische Funde aus der Heidelberger Umgebung.

„ „ A. Kalähne. Über drahtlose Telegraphie mit Vorführung eines Demonstrationsapparates der Gesellschaft „Telefunken".

7. Juli „ O. Schoetensack. Demonstration von Haut, Haaren, Zähnen etc. des Grypotherium darwini.

„ „ H. Braus. Experimentelle Untersuchungen an Haifischembryonen.

„ „ R. H. Weber. Demonstration der Quecksilberbogenlampe.

Die Sitzungen fanden in der Regel im Zoologischen Institut statt, mit Ausnahme der Sitzungen vom 1. Juli u. 4. November 1904, 2. Juni und 7. Juli 1905, welche im Physikalischen Institut abgehalten wurden.

Das Amt des Vorstandes bekleideten in den Vereinsjahren 1903/04 und 1904/05: Prof. Kossel als Vorsitzender, Professor Schuberg als Schriftführer, Buchhändler Köster als Rechner.

Neu aufgenommen wurden als ordentliche Mitglieder 1903/04: Dr. W. Erb, Dr. Kasbaum, Dr. Klar; 1904/05: Dr. E. Becker, Dr. Fischer, Dr. Franzen, Dr. Grund, Prof. Klages, Dr. Longard, Dr. Merzbacher, Dr. E. Müller, Dr. L. Müller, Dr. Neu, Dr. Schreiber, Dr. O. Schröder, W. Spitz, Dr. Stein, Baron v. Uexküll, Dr. Werner, Dr. Wilmans. Als außerordentliches Mitglied wurde aufgenommen: 1904/05 stud. rer. nat. v. Antropoff.

Der Verein beklagt den Tod seines korrespondierenden Mitgliedes Prof. Dr. A. Andreä in Hildesheim und seiner ordentlichen Mitglieder Prof. Bornträger und Hofrat Prof. Oppenheimer.

Dem Verein gehören zur Zeit an: 3 korrespondierende Mitglieder, 172 ordentliche Mitglieder und 1 außerordentliches Mitglied.

Prof. **A. Schuberg**, Schriftführer.

Digitized by Google

Verzeichnis

der vom 1. April 1904 bis 15. Oktober 1905 eingegangenen Druckschriften.

(Zugleich Empfangsbescheinigung.)

Aarau. Aargauische Naturforsch. Gesellsch. Verhandlungen X. 1905.

Acireale. Accademia di scienze, lettere e arti. Atti e Rendiconti, 3. Ser., Vol. II.

Altenburg. Naturforschende Gesellsch. d. Osterlandes. Mitteil. aus d. Osterlande. N. F. Band 11.

Amsterdam. Kon. Akad. van Wetenschapp. Versl. van de gewone Vergad. Wis. en Nat. XII, 1—2; XIII, 1—2.

Augsburg. Naturhist. Verein f. Schwaben u. Neuburg. 36. Bericht 1904.

Auxerre. Société des sc. histor. et. nat. de l'Yonne. Bulletin, Vol. 56, II; 57, I—II.

Baltimore. John Hopkins Hospital. Bulletin No. 155—174.

— » » » Report, Vol. XII.

— John Hopkins University. Cirkulars 165, N. Ser. 1904, 1—2, 5, 7—8, 1905, 1—2.

Basel. Naturforsch. Gesellschaft. Verhandlungen XV. 3; XVII; XVIII, 1.

Bergen. Bergens Museum. Aarbog 1903; Beretninger 1904; 1905, 1.

— » » Sars. Crustacea of Norway. Vol. V, No. III—VIII.

Berlin. Botan. Verein d. Provinz Brandenburg. Verhandl. Jahrg. 46.

— Deutsche Geolog. Gesellschaft. Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch., Band 55, Heft 4; Band 56, Heft 1—3; Register zu Band 1—50.

— Gesellschaft naturforsch. Freunde. Sitzungsberichte 1903, 1904.

— Medizinische Gesellschaft. Verhandlungen XXXV, 1904.

— Kgl. preuss. Geolog. Landesanstalt u. Bergakademie. Jahrbuch XXII, 4; XXIV, 1—3; XXV, 1—3.

Bern. Naturforsch. Gesellschaft. Mitteilungen 1903.

— Schweizerische Naturforsch. Gesellschaft. Verhandlungen 86, 87.

Bologna. R. Accad. delle sc. dell' Istituto di Bol. Memorie Sez. Med. e Chir. Ser. V, T. X; Ser. VI, T. I.

— » » » » » » » Memoire Sez. Scienze Nat. Ser. V, T. X; Ser. VI, T. I.

— » » » » » » » Rendiconto delle sessioni VII, VIII.

Bonn. Ärztlicher Ver. f. Rheinl., Westfalen u. Lothringen. Correspondenzbl. No. 74.

— Naturhist. Ver. preuss. Rheinl., Westf. u. d. Reg.-Bez. Osnabrück. Verhandlungen Jahrg. 61, Hft. 1.

— Niederrhein. Gesellsch. f. Natur- und Heilkunde. Sitzungsber. 1904, 1. Hefte.

Bordeaux. Société des Sciences Phys. et Natur. Mémoires Sér., 6, T. II, 2; T. III.

Digitized by Google

Bordeaux. Commiss. météorol. de la Gironde. Observat. pluviomètr. etc. 1902/03; 1903/04.
— Société des Sciences Phys. et Natur. Procès-verbeaux 1903, 1904.
Boston. American Academy of Arts and Sciences. Proceedings XXXIX. No. 6—24; XL. No. 1—9, 11—23; XLI, No. 1—7.
— Boston Soc. of Nat. Hist. Memoirs Vol. 5, No. 10—11; Vol. 6, No. 1.
» » » » » » Proceedings Vol. 31, No. 2—10; Vol. 32, No. 1—2.
» » » » » » Occasional Papers No. VII, 1—3.
Bremen. Naturwissenschaftl. Verein. Abhandlungen XVIII, 1.
— Deutsches Meteorologisches Jahrbuch. XIV. XV.
Breslau. Schlesische Gesellsch. f. vaterländ. Kultur. Jahresbericht 81 mit Beilage, 82 mit Beilage.
Brünn. Naturforsch. Verein. Verhandlungen XLII.
— » » Bericht d. meteorol. Kommiss. XXII mit Beilage.
Bruxelles. Acad. Roy. des Sc., des Lettres etc. de Belg. Annuaire 71.
— » » » » » » » » » Bulletins 1904, 1905, 1—5.
— Société Entomologique de Belgique. Annales, T. 47, 48.
— » » » » Mémoires X, XI.
— Société Royale Zoolog. et Malacol. de Belgique. Bulletins XXXIX.
Budapest. Kgl. Naturwiss. Gesellsch. Math. u. Naturw. Berichte aus Ungarn. Bd. 17—20.
Cambridge. (Mass. U. S. A.). Museum of Compar. Zool. Harvard Coll. Annual Report 1903/04.
— Museum of Compar. Zool. Harvard Coll. Bulletin XXXIX, 9; XL, 10; XLI, 2; XLII, 6; XLIII, 1—3; XLIV; XLV; XLVI, 1—3, 5—9; XLVII.
Catania. Accad. Gioenia di scienze natur. Atti 1903, 1904.
— » » » » » Bull. LXXIX—LXXXVI.
Chapel Hill, N. C. Elisa Mitchell Scientific Society. Journal XX, 1—3, XXI, 1.
Chemnitz. Naturwissenschaftl. Gesellsch. Bericht XV.
Cherbourg. Société nation. des sc. nat. et math. Mémoires XXXIII, 2; XXXIV.
Chicago. John Crerar Library. Annual Report No. 9, 10.
Christiania. Videnskabs-Selskabet. Forhandlinger 1903, 1904.
Chur. Naturforsch. Gesellschaft Graubündens. Jahresbericht XLVI.
Colmar. Naturhist. Gesellschaft. Mitteilungen VII.
Cordoba (Argent.). Academia Nacion. de Ciencias. Boletin XVII, 4.
Danzig. Naturforsch. Gesellschaft. Schriften N. F., Bd. 11, Heft 1—3. Katalog d. Bibliothek, Heft 1.
Darmstadt. Verein f. Erdkunde. Notizblatt 24, 25.
— Verein hessischer Ärzte. Jahresbericht 1903, 1904.
Davenport (Jowa). Academy of Natural Sciences. Proceedings IX.
Donaueschingen. Verein f. Gesch. u. Naturgesch. d. Baar. Schriften XI.
Dorpat. Archiv f. Naturkunde v. Liv,- Esth- und Kurland. Ser. II, Band XII, 3.
— Naturforsch. Gesellschaft. Schriften XII—XV.

Digitized by Google

Dorpat. Naturforsch. Gesellschaft. Sitzungsberichte XIII, 2—3.
Dresden. Gesellschaft f. Natur- und Heilkunde. Jahresbericht 1904, 1905.
— Naturwiss. Gesellsch. Isis. Sitzungsber. u. Abhandl. 1903, 2. Heft 1904.
Dublin. Royal Dublin Society. Scientific Proceedings Vol. X, 2—3; XI, 1—5.
— » » » Economic Proceedings Vol. I, 5—6.
— » » » Scientific Transactions Vol. VIII, No. 6—16; Vol. IX, No. 1.
Dürckheim a. d. Hardt. Pollichia. Naturw. Ver. d. Rheinpfalz. Jahresbericht No. 20—21.
Ekaterinenburg. Société ouralienne des médecins. Mémoires VIII.
Emden. Naturforsch. Gesellschaft. Jahresbericht 88.
Erlangen. Physikal.-Medicin. Sozietät. Sitzungsberichte 35, 36.
Firenze. Biblioth. Nazion. Centr. Bollett. delle Public. ital. No. 30—42, 44—50, 52—57.
— Società entomologica italiana. Bullettino XXXV, XXXVI.
Frankfurt a. M. Ärztl. Verein. Jahresbericht üb. d. Verwaltung d. Medizinalwesens XLVII.
— Physikalischer Verein. Jahresbericht 1902/03, 1903/04.
— Senckenberg. Naturforsch. Gesellschaft. Abhandlungen Bd. 27, Heft 4.
» » » Jahresbericht 1904, 1905.
Frankfurt a. O. Naturw. Verein d. Reg.-Bez. Frankfurt a. O. Helios Bd. 21.
Frauenfeld. Thurgauische Naturforsch. Gesellsch. Mitteilungen Heft 16.
Freiburg i. Br. Naturforsch. Gesellschaft. Berichte XIV.
Genève. Institut National Genévois. Bulletin XXXVI. – Le 50ième Anniversaire de la fondation 1904.
Genova. R. Accademia medica. Bollettino XIX, 1, 3—4; XX, 1—2.
Gießen. Oberhessische Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde. Bericht 34.
Glasgow. Natural History Society. Transactions N. S., Vol. V, Part III; Vol. VI, Part I—II.
Göteborg. Kongl. vetenskaps-och vitterhet-samhälles. Handlingar V/VI.
Göttingen. Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. Nachrichten. Geschäftl. Mitthg. 1904, 1—2; 1905, 1.
— » » » » Nachrichten. Math.-phys. Kl. 1904, 1—6; 1905, 1—3.
Granville (Ohio). Denison University. Bull. of the Scientific Laborat. Vol. XII, Art. IX—XI. General Index to Vol. I—X.
Graz. Naturwissensch. Verein f. Steiermark. Mitteilungen 40, 41.
— Verein d. Ärzte in Steiermark. Mitteilungen 41, 42, No. 1—10.
Greifswald. Naturwissenschftl. Verein f. Neuvorpommern u. Rügen. Mitteilg. 35, 36.
Groningen. Naturkundig Genootschap. Verslag 103, 104.
Güstrow. Naturw. Verein in Mecklenburg. Arch. d. Freunde d. Naturgeschichte in Mecklenburg 57, II; 58, I—II; 59, I.
Haarlem. Musée Teyler. Archives Sér. II, Vol. VIII, 5; Vol. IX, 1—3. Catal. de la Bibliothèque T. III.
— Société hollandaise des sciences. Arch. Neerland. des Sc. exact. et nat. Sér. II, T. IX, 1—5; T. X, 1—4.
Halle a. S. Kais. Leop.-Car. Dtsch. Akad. d. Naturf. Leopoldina XL, 3—12; XLI, 1—8.

Digitized by Google

Halle a. S. Verein f. Erdkunde. Mitteilungen 1904, 1905.
Hamburg. Naturwissenschftl. Verein. Verhandlungen XI, XII.
— Seewarte. Deutsches Meteorolog. Jahrbuch (Ergebn. d. met. Beob.) XXVI; Ergebn. 1896—1900; 1876—1890.
— » Jahresbericht 1904, 1905.
— » Nachtrag z. Katalog d. Bibliothek V, VI.
— » Aus dem Archiv d. Deutschen Seewarte XXVI, XXVII.
— Verein f. naturwissenschftl. Unterhaltung. Verhandlungen Bd. XII.
— Wissenschaftl. Anstalten. Jahrbuch XXI mit Beiheft 1—3.
Hannover. Naturhistor. Gesellschaft. Jahresbericht 50—54.
Karlsruhe. Naturwissenschaftl. Verein. Verhandlungen XVII.
Kharkoff. Société de médecine scientif. et d'hygiène. Travaux 1900/01, 1902/03.
Kiel (u. Leipzig). Kommiss. z. wiss. Unters. d. d. Meere u. Biol. Anstalt auf Helgoland. Wissenschftl. Meeresuntersuch., Abtlg. Helgoland, Bd. 5, Heft 2; Bd. 6, Heft 1—2; Bd. 7, Heft 1.
— Naturwissenschftl. Verein f. Schleswig-Holstein. Schriften, Bd. XIII; Register, Bd. I—XII.
Kiew. Société des naturalistes. Mémoires XVIII, XIX.
Klagenfurt. Naturhist. Landesmuseum f. Kärnten. Jahrbuch 27.
— » » » » Carinthia II, 94, 1—6; 95, 1—4.
Königsberg i. Pr. Physikal.-Ökonom. Gesellsch. Schriften 44, 45.
Krakau. Akademie d. Wissenschaft. Anzeiger 1903, 10; 1904, 1—10; 1905, 1—4.
— » » » Katalog Literat. nauk. polsk III, 3—4; IV, 1—4.
Landshut. Botanischer Verein. Bericht 17.
Lausanne. Société Vaudoise des Sc. Nat. Bulletin No. 149—152.
Leipzig. Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. Berichte üb. d. Verhandl. Math.-Phys. Kl. 55, VI; 56, I—V; 57, I—II.
— Naturforsch. Gesellsch. Sitzungsberichte 28/29.
— Naturwiss. Ver. f. Sachsen u. Thüringen. Zeitschr. f. Naturwiss. Bd. 76, 6; Bd. 77, 1—2.
Linz. Verein f. Naturkunde in Österreich ob der Enns. Jahresbericht 33, 34.
London. Royal Society. Proceedings No. 492—506; Ser. A, No. 507—512; Ser. B., No. 507—512.
— » » Obituary Notices of Fellows. Vol. I, 1—4.
— » » Report to the Evolution Committee No. II.
— » » Report of the Sleeping Sickness Commiss. V.
Lüneburg. Naturwissensch. Verein. Jahreshefte XVI.
Luxembourg. Institut Grand-ducal. Publications. Sect. des sc. nat. et math. XXVII, B.
Lyon. Société d'Agriculture, Sciences et Industrie. Annales Ser. 8, T. 1.
Madison (Wisc. U. S.). Wisconsin Academy of sciences, arts and letters. Transact XIII, 2; XIV, 1—2.
Magdeburg. Naturwissenschftl. Verein. Jahresbericht u. Abhdl. 1902—1904.

Digitized by Google

Manchester. Literary and Philosoph. Soc. Memoirs and Proceed. 48, II—III; 49, 1—III.

Marburg. Gesellsch. z. Beförd. d. gesamt. Naturwiss. Schriften Bd. 13, 5.
» » » » » » Sitzungsberichte, 1903, 1904.

Marseille. Faculté des sciences. Annales XIV.

Melbourne. Roy. Society of Victoria. Transact. and Proceed. XVI, 2; XVII, 1—2; XVIII, 1.

Middelburg. Zeeuwsch. Genootschap d. Wetenschappen. 1904 mit Beilage.

Milano. R. Istit. Lombardo di Sc. e Lett. Rendiconti XXXVII, 4—20; XXXVIII, 1—4.

Milwaukee. Public Museum of the city. Annual Report 22.

Montevideo. Museo Nacional. Anales T. V.

Montpellier. Académie des sciences et lettres. Mémoires de la sect. de Méd. III, 4.
— » » » » » Mémoires de la sect. des Sciences III, 3.

Moscou. Société Impériale des Naturalistes. Bulletin 1903, 4; 1904, 1—4.
— » » » » Nouveaux Mémoires XVI, 3—4.

München. Ärztlicher Verein. Sitzungsberichte XIII.

— K. B. Akad. d. Wissensch. Sitzungsber. d. math.-phys. Kl. 1903, V; 1904, I—III; 1905, I.

— Gesellschaft f. Morphol. u. Physiol. Sitzungsberichte XIX, 2; XX, 1—2; XX, 1.

Napoli. Rendiconti dell'Accademia delle scienze fis. e matem. 3., Ser. IX, 8—12; X, 1—12; XI, 1—3.

Neiße. Wissenschftl. Gesellschaft Philomathie. Bericht 32.

New York. Academy of Sciences. Annals XIV, 4; XV, 2—3; XVI, 1.
— » » » Memoirs. Vol. II, 4.

Nürnberg. Naturhistor. Gesellschaft. Abhandlungen XV, 2.

Odessa. Neuruss. Naturforsch. Gesellschaft. Berichte XXIV, 2; XXV, 1—2; XXVI; XXVII.

Padova. Accademia scientifica Trentina Istriana. Atti N. S. I, 1—2.

Palermo. Società di sc. nat. ed. econom. Giornale di Sc. nat. ed. econom. XXIV.

Paris. Société zoologique de France. Bulletin XXVIII, XXIX.

Passau. Naturhist. Verein. Bericht 19.

Philadelphia. Academy of Natural Sciences. Proceedings LV, LVI, 2—3; LVII, 1.

Prag. Kgl. Böhmische Gesellschaft d. Wissenschft. Jahresbericht 1904.
» » » » » Sitzungsberichte 1904 mit Beilage.

— Lese- und Redehalle der deutschen Studenten. Bericht 1903, 1904.

Reichenberg. Verein d. Naturfreunde. Mitteilungen 35.

Riga. Naturforscher-Verein. Korrespondenzblatt XLVII.

Rochester. Academy of Science. Proceedings Vol. 4, p. 137—148.

Roma. Società Zoologica Italiana. Bollettino Ser. II, Vol. V; Fasc. I—III, Vol. VI; Fasc. I—VI.

Digitized by Google

Saint-Louis. Academy of Science. Transactions XII, 9—10; XIII; XIV, 1—6
St. Pétersbourg. Acad. Imp. des sciences. Mémoires XV, 2, 5, 8, 9.
— Botanischer Garten. Acta horti Petropolitani XV, 3; XXII, 2; XXIII, 1—3; XXIV, 1—2.
— Société Impér. des Natural. (Travaux) Comptes rendus XXXIV. Livr. 1, No. 8; Livr. 2; 4; XXXV, Livr. 1, No. 2—8; XXXVI, Livr. 1, No. 1—3.
St. Gallen. Naturwissenschftl. Gesellschaft. Bericht 1901—1903.
Siena. R. Accad. dei Fisiocrit. Atti. XV, 7—10; XVI, 1—10; XVII, 1—4.
Stavanger. Museum. Aarshefte 1903.
Stockholm. Entomologisk Föreningen. Entomologik Tidskrift. Arg. 25.
Stuttgart. Verein f. vaterländ. Naturkunde in Württemberg. Jahreshefte 60, 61
Tokio. Medizin. Fakultät d. k. Japan. Universität. Mitteilungen V, 3; VI, 2—3.
— Imperial University. Journal of the College of Science XIV: XVIII, 2: 5—8; XIX, 1—5, 9, 11—20; XX, 1—7.
Torino. R. Accademia delle Science. Atti XXXIX, 1—15; XL, 1—15.
Toronto. Canadian Institute. Proceedings N. S., Vol. II, 6.
— » » Transactions Vol. VII, 3.
Toulouse. Académie des sciences, inscript. et belles lettres. Mémoires Sér. 10, T. III—IV.
Tufts College. Mass. Studies. No. 8.
Upsala. Nova acta societatis scientiarum Upsaliensis, Ser. III, Vol. XX, Fasc. II
Verona. Accademia d'Agricultura, arti e commercio. Memorie Ser. IV, Vol. IV—V.
Washington. U. S. Department of Agriculture. Yearbook 1904.
— Smithsonian Institution. Annual. Report Nat. Mus. 1902, 1903.
— U. S. Geological Survey. Professional Papers No. 9—10, 13—15.
— » » » Wafer Supply and Irrigation. Papers No. 80—87.
Wien. K. Akad. d. Wissenschaft. Anzeiger. Math.-Nat. Klasse 41, X—XXVIII; 42, I—XVII.
— K. K. Geolog. Reichsanstalt. Verhandlungen 1904, 2—18; 1905, 1—9.
— K. K. Naturhistorisches Hofmuseum. Annalen XV, 2; XVIII, 4; XIX, 1—3.
— Verein zur Verbreit. naturwiss. Kennt. Schriften 44, 45.
— K. K. Zool.-Botan. Gesellschaft. Verhandlungen LIV.
Wiesbaden. Nassauischer Verein f. Naturkunde. Jahrbücher 57.
Würzburg. Physikal.-medizin. Gesellschaft. Sitzungs-Berichte 1903, 5—8; 1904, 1—10; 1905, 1—2.
— » » Verhandlungen XXXVI, 4—7; XXXVII, 1—10; XXXVIII, 1.
Zürich. Naturforschende Gesellschaft. Vierteljahrsschrift 48, 3—4; 49, 1—4; 50, 1—2.
Zwickau. Verein für Naturkunde. Jahresbericht 1903.

Digitized by Google

Vereinsnachrichten.

November 1905—November 1907.

In den Vereinsjahren 1905/1906 und 1906/1907 wurden in den Gesamtsitzungen folgende Vorträge gehalten:

3. Nov. 1905. H. Steudel. Untersuchungen zur chemischen Physiologie des Zellkerns.

E. Müller. Demonstration einer optischen Methode zur Analyse von musikalischen Klängen.

1. Dez. 1905. E. Göppert. Beurteilung von Arterienvarietäten.

O. Bütschli. Über die Nadeln der Kalkschwämme und das Verhalten des kohlensauren Kalks gegen Alkalien.

12. Jan. 1906. G. Tischler. Über die Bedeutung der Reduktionsteilung im Pflanzenreich.

E. Schwalbe. Die Entstehung der Geschwülste im Lichte der Teratologie.

2. Febr. 1906. E. Becker. Das Vorkommen von Fossilien im tertiären Basalt.

G. Quincke. Eis, Eisen und Eiweiß.

4. Mai 1906. H. Braus. Haifischjagd im liparischen Archipel.

C. Herbst, Hettner, W. Salomon. Über die neueste Eruption des Vesuvs.

15. Juni 1906. G. Quincke. Die glatte Meeresoberfläche nach dem Ausbruch des Vesuv im April 1906.

Wilckens. Der Einsturz von Tavernola am Iseo-See.

6. Juli 1906. B. Haller. Zur Stammesgeschichte des Großhirns der Säugetiere.

E. Mohr. Über Erstarrungserscheinungen beim Phenylmethylpyrazolon.

Digitized by Google

	Wilser. Neue bildliche Darstellungen des Vormenschen (mit Demonstrationen).
2. Nov. 1906.	O. Schröder. Zwei neue Radiolarien von der deutschen Südpolarexpedition (mit Demonstrationen).
	R. Straßer. Über Scheinkristalle aus dem Buntsandstein (mit Demonstrationen).
7. Dez. 1906.	W. Spitz. Eine diluviale Erdbebenspalte bei Heidelberg (mit Demonstrationen).
	E. Ebler. Über die Radioaktivität und den Arsengehalt der Mineralquellen von Bad Dürkheim a. d. H.
21. Dez. 1906.	G. Tischler. Gedächtnisrede auf E. Pfitzer.
19. Jan. 1907.	v. Rosthorn. Ansprache.
(Festsitzung.)	A. Schuberg. Übersicht über die Geschichte des Nat.-med. Vereins 1856—1906.
	G. Quincke. Drahtlose Telegraphie.
	F. Nissl. Über die Entwicklung der Psychiatrie in den letzten 50 Jahren.
	H. Braus. Pfropfung bei Tieren (mit Demonstrationen).
1. Febr. 1907.	A. Schuberg. Über Zellverbindungen (mit Demonstrationen).
	V. Goldschmidt, Über Harmonie im Weltraum.
1. März 1907.	O. Schröder. Zur Entwicklungsgeschichte der Myxosporidien (mit Demonstrationen).
	M. Nowikoff. Über das Parietalauge der Eidechsen (mit Demonstrationen).
10. Mai 1907.	G. Bredig. Über Stickstoffkalk.
	A. Bernthsen. Referat über neuere Arbeiten zur Verwertung des Luftstickstoffs.
7. Juni 1907.	E. Zugmayer-Wien (als Gast). Über seine Reise in Westtibet (mit Projektionen).
5. Juli 1907.	G. Tischler. Über neuere cytologische Untersuchungen an sterilen Bastardpflanzen (mit Demonstrationen).
	E. Knövenagel. Über Bewegungen der Atome im Raume (Grundlagen einer Motostereochemie).

Digitized by Google

Die Sitzungen fanden in der Regel im Zoologischen Institut statt, mit Ausnahme einiger Sitzungen, welche im Physikalischen und im Physiologischen Institut abgehalten wurden.

Das Amt des Vorstandes bekleideten im Vereinsjahr 1905/06: Prof. Kossel als Vorsitzender, Prof. Schuberg als Schriftführer, Buchhändler Köster als Rechner; im Vereinsjahre 1906/07: Geh. Hofrat v. Rosthorn als Vorsitzender, Prof. Schuberg als Schriftführer, Buchhändler Köster als Rechner.

In der Sitzung vom 3. November 1905 wurde, nach vorheriger Verständigung mit der Direktion der Großh. Universitätsbibliothek, beschlossen, daß die Zeitschriften, welche der Verein im Tausche gegen seine „Verhandlungen" erhält, in Zukunft direkt an die Universitätsbibliothek gelangen und im dortigen Zeitschriftenzimmer aufliegen sollen.

Für das in Heidelberg zu errichtende Bunsen-Denkmal wurde in der gleichen Sitzung ein Beitrag von Mk. 500 genehmigt.

Am 21. Dezember 1906 fand in dem entsprechend geschmückten Hörsaal des Botanischen Instituts zum Gedächtnis eines der treuesten und eifrigsten Mitglieder des Vereins, des am 3. Dezember verstorbenen Geh. Hofrats Prof. E. Pfitzer eine Sitzung statt, in welcher Dr. E. Tischler die Gedächtnisrede hielt; die Rede wurde in den „Verhandlungen" zum Abdruck gebracht.

Am 24. Oktober 1906 waren seit Gründung des Vereins 50 Jahre vergangen. Aus äußeren Gründen mußte die Feier dieses Tages auf einen späteren Tag, den 19. Januar 1907 verschoben werden.

Zur Feier des 50jährigen Stiftungsfestes erließ der Verein Einladungen an das Großh. Ministerium der Justiz, des Kultus und des Unterrichts, an S. Magnifizenz den Prorektor der Universität, Herrn Geh. Kirchenrat Prof. D. Dr. Tröltsch, an den Oberbibliothekar der Großh. Universitätsbibliothek, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Wille, an den Verleger der „Verhandlungen" des Vereins, Herrn Verlagsbuchhändler Stadtrat O. Winter.

Der Verein hatte die Ehre, als Vertreter des Großh. Ministeriums Herrn Geh. Oberregierungsrat Dr. Böhm und als Vertreter der Universität S. Magnifizenz den Prorektor, Herrn Geh. Kirchenrat Prof. Dr. Tröltsch begrüßen zu dürfen.

Die Feier bestand aus einer Festsitzung und einem gemeinsamen Abendessen.

Digitized by Google

Die Festsitzung wurde abends 6 Uhr im Hörsaal des Physiologischen Instituts abgehalten und war von einer außerordentlich großen Zahl von Mitgliedern besucht. Nach einer Ansprache des Vorsitzenden, Geh. Hofrats Prof. v. Rosthorn, und einem durch den Schriftführer, Prof. Schuberg, erstatteten Bericht über die Geschichte des Vereins 1856—1906, folgten drei Vorträge, welche von Geh. Rat Prof. Dr. Quincke, Prof. Dr. Nissl und Prof. Dr. Braus auf Aufforderung durch den Vorstand freundlichst übernommen worden waren. Die Ansprachen und Vorträge, welche lebhaftesten Beifall fanden, sind in den „Verhandlungen" abgedruckt.

Im Anschluß an die Festsitzung fand ein gemeinsames Abendessen im Grand-Hotel statt, an welchem ebenfalls eine sehr stattliche Anzahl von Mitgliedern teilnahm. Die Herren Geh. Oberregierungsrat Böhm und Geh. Kirchenrat Tröltsch durfte der Verein auch hier als Gäste begrüßen. Der Verlauf des Mahles war der freudig-festlichen Stimmung entsprechend. Der Vorsitzende, Herr Geh. Hofrat v. Rosthorn, widmete in gebundener Rede dem Verein ein dreifaches Hoch. Herr Prof. Schottländer, derzeitiger Vorsitzender der medizinischen Sektion, begrüßte im Auftrage des Vereins die erschienenen Gäste, in deren Namen Herr Geh. Oberregierungsrat Böhm dankte und in freundlichen Worten den Vorstand des Vereins feierte. Der Schriftführer, Prof. Schuberg, dankte hierfür und widmete seinen Toast dem einzigen noch in Heidelberg anwesenden Gründer und Mitglied des Vereins, Herrn Medizinalrat Dr. Mittermaier, der in voller Rüstigkeit dem Mahle bis zum Schlusse beiwohnte. Nachdem noch S. Magnifizenz Herr Geh. Kirchenrat Tröltsch den Verein im Namen der Universität begrüßt hatte, widmete Herr Medizinalrat Mittermaier dem verstorbenen Mitbegründer und späteren Ehrenmitglied des Vereins Kußmaul, der die eigentlich treibende Kraft bei der Gründung des Vereins gewesen sei, herzliche Worte der Erinnerung.

Der angeregte Verlauf der Festsitzung, wie des gemeinsamen Abendessens wird allen Teilnehmern in bester Erinnerung bleiben!

Dem Verein wieder beigetreten sind die Herren Prof. A. Mayer (1905/06) und Prof. Ernst (1906/07), welche beide ihm schon früher als ordentliche Mitglieder angehört hatten.

Neu aufgenommen wurden als ordentliche Mitglieder

Digitized by Google

1905/06: Dr. Bender, Dr. Dreyfuß, Prof. Freiherr v. Dungern, Dr. Fränkel, Dr. Junker, Dr. Lewisohn, Dr. Looser, Dr. Merton, Pfarrer Schuster in Neckarsteinach, Prof. Strasser, Dr. med. Wachter, Stabsarzt Dr. v. Wasielewski. — 1906/07: Dr. Darapsky, Prof. Feer, Dr. Fränkel (Badenweiler), Dr. Grafe, Frl. Dr. Hamburger, Dr. Kaufmann (Mannheim), Geheimrat Prof. Krehl, Dr. Kunze, Dr. Mann (Mannheim), Geh. Hofrat Prof. Narath, Dr. Neumann, Dr. Nowikoff, Dr. Rissom, Dr. Rosenberger, Dr. Süpfle. Als außerordentliches Mitglied wurde aufgenommen 1906/07: stud. rer. nat. Rud. Ewald.

Der Verein beklagt den Tod seiner Mitglieder, der Geh. Hofräte Prof. Dr. Vierordt und Prof. Dr. E. Pfitzer.

Dem Verein gehören zurzeit (Ende 1907) an: 3 korrespondierende Mitglieder, 171 ordentliche Mitglieder und 2 außerordentliche Mitglieder.

Prof. **A. Schuberg**, Schriftführer.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis der neolithischen Fauna Mitteleuropas, mit besonderer Berücksichtigung der Funde am Mittelrhein.

(Mit 13 Abbildungen.)

Von

Dr. Otto Schoetensack in Heidelberg.

Erst seitdem man die in vor- und frühgeschichtlichen Niederlassungen des Menschen aufgefundenen Tierreste zu methodischen vergleichenden Untersuchungen verwendet, wozu namentlich die in den Pfahlbauten der Schweiz gemachten Funde den Anlaß gaben, hat die Geschichte unserer Haustiere einen festen Boden gewonnen, den uns die literarischen einschließlich der bildlichen Überlieferungen nur in beschränktem Maße zu liefern vermochten. Nachstehende Untersuchungen sollen einen weiteren Beitrag dazu liefern, indem sie sich besonders den aus neolithischen Kulturschichten am Mittelrhein in letzter Zeit reichlich zutage geförderten Tierresten zuwenden. Daß wir dabei vor allem Zahlen sprechen ließen, wird jeder, der sich mit vergleichend osteologischen Arbeiten befaßt hat, verständlich finden, da allgemeine Beschreibungen ohne diese Grundlage keine greifbaren Resultate ergeben. Das namentlich aus den Pfahlbauten der westlichen Schweiz stammende, im Berner naturhistorischen Museum aufbewahrte Material stellte uns Herr Prof. *Th. Studer* in liebenswürdigster Weise zur Verfügung, außerdem fanden wir in der Literatur wertvolle Angaben, auf die jeweils Bezug genommen ist.

Bei den Neolithikern am Mittelrhein war, wie sich aus unseren Untersuchungen ergeben wird, die Zucht der Haustiere, insbesondere des Rindes, schon auf einer verhältnismäßig hohen Stufe angelangt. Um ein Verständnis für diese Tatsache zu erlangen, war es nötig, den Ursprung der hier in Betracht kommenden Haustiere möglichst weit zurück zu verfolgen, wobei wir begreiflicher Weise auch die Funde anderer Länder in Betracht zu ziehen hatten.

Von den wild lebenden Tieren sind außerordentlich wenig Reste überliefert; doch befinden sich darunter einige wie Ur und Wisent, sowie der braune Bär, die darauf hinweisen, daß die

Digitized by Google

Zusammensetzung der Fauna am Mittelrhein sich in jener Zeit noch in mancher Hinsicht von der gegenwärtigen unterschied.

Die drei Gebiete, welche uns die Tierreste lieferten: Unter-Grombach (Amt Bruchsal), Neuenheim-Heidelberg und die Umgegend von Worms ziehen sich, jedes etwa 50 km voneinander entfernt, von Süd nach Nord im Rheintale hin, dessen häufige Überschwemmungen die Neolithiker nötigten, sich am Rande des Gebirges niederzulassen; bei Worms fand sich auch das Hochgestade des Rheines besiedelt.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, nachgenannten Herren, die uns das in den ihnen unterstellten Sammlungen befindliche osteologische Material zur Untersuchung überließen, unsern verbindlichsten Dank auszusprechen: Dem Großh. Konservator der Altertümer Herrn Geheimrat Dr. *E. Wagner* in Karlsruhe, Herrn Sanitätsrat Dr. *C. Köhl* in Worms und Herrn Professor Dr. *K. Pfaff* in Heidelberg. — Außerdem sind wir für freundlichen Rat und Überlassung ihrer wertvollen Publikationen Herrn Professor Dr. *H. Krämer* in Bern und Herrn Privatdozent Dr. *J. U. Dürst* in Zürich zu warmem Danke verpflichtet.

Wir wenden uns zunächst der Ordnung der **Ungulaten (Huftiere)** zu und beginnen mit den **Perissodaktylen (Unpaarzehern):**

Vertreter der Gattung **Equus** erscheinen zuerst im obersten Miozän Ostindiens: Equus Sivalensis und Namadicus Falc. und Cautl. Gegen Ende des Pliozän finden wir sie auch in Nordafrika und im südlichen Europa: Equus Stenonis Cocchi (= E. Arnensis Lartet und E. Ligeris Falc.). Diese sind nach *Forsyth Major* von dem Pferde der Sivalikschichten nicht zu unterscheiden. Im Diluvium von Nord-Asien, Nord-Afrika und Europa sind Reste von Pferden weit verbreitet. *Cuvier* (13) führte dafür die Bezeichnung Equus fossilis ein, ohne indes die pliozänen Funde von den späteren zu scheiden. Seitdem wurden weitere zahlreiche fossile Reste des Pferdes bekannt gegeben, wobei meist auf die überraschende Ähnlichkeit derselben mit rezenten hingewiesen wurde. So erklärte *H. v. Meyer* (60): „An fast allen Orten, wo Knochen führendes Diluvium liegt, fanden sich auch fossile Reste von solchen Pferden, welche den lebenden sehr nahe stehen." *A. v. Nordmann* erkannte

Digitized by Google

im Diluvium Südrußlands mehrere Formen des Pferdes, die sich namentlich durch die Größe unterscheiden. Die eine Form „Equus fossilis" stehe dem rezenten Pferde sehr nahe, was sich in den Windungen und Schmelzfalten der Backenzähne sowie in der Länge des Zahnwurzelteiles zu erkennen gebe.

Wir übergehen die von *P. Gervais* und anderen Autoren aufgestellten Varietäten, die sich größtenteils mit Equus fossilis der früher genannten Forscher decken, und wenden uns den grundlegenden Abhandlungen *Rütimeyers* (92 und 101) zu. Diesem Forscher stand für seine Untersuchungen u. a. ein umfangreiches Material aus vulkanischem Tuff der Auvergne zur Verfügung, über das er sich folgendermaßen äußert: „Alle diese Pferdereste verdienen den Namen Equus fossilis nicht deshalb, weil sie ein Pferd charakterisieren, das in Skelett, Struktur etc. mit dem heutigen Pferde in hohem Maße übereinstimmte, sondern vielmehr deshalb, weil sich dieselben trotz der Ähnlichkeit mit Equus caballus doch durch konstante, wenn auch kleine Eigentümlichkeiten davon unterscheiden; dieser Umstand kann auch allein berechtigen, diese Reste nicht mit Equus caballus zu bezeichnen. Die so oft geübte Gewohnheit, Pferdezähne aus Höhlen oder Kies, die man nicht vom heutigen unterscheiden kann, nichtsdestoweniger Equus fossilis oder primigenius oder adamiticus etc. zu nennen, hat der ganzen paläontologischen Untersuchung dieses Genus vielen Abbruch getan. Es darf billig verlangt werden, daß alle solche Überreste ihren rechten Namen tragen „Equus caballus" und erst anders getauft werden, wenn man imstande ist, einen neuen Namen mit Motiven zu belegen. — Unter Equus fossilis verstehe ich daher hier ein Pferd, das mit Bestimmtheit von Equus caballus unterschieden werden kann, und das ich für identisch halte mit der von *Owen* unter dem gleichen Namen beschriebenen Art. Was dagegen *Cuvier* Equus fossilis nannte, verdient nach dessen Angaben diesen Namen nicht, sondern nur den Namen „Equus caballus fossilis". *Rütimeyer* vergleicht sodann die Eckzähne des letzteren mit Hipparion und Equus caballus und gelangt dabei zu dem Schlusse, daß sie in der Mitte zwischen beiden stehen.

Wertvolle Arbeiten erschienen sodann von *J. Cocchi* (11) und *Forsyth Major* (57), gestützt auf welche und auf ein reiches von ihm selbst gesammeltes Material *J. N. Woldrich* (158) seine „Beiträge zur Fauna der Breccien und anderer Diluvialgebilde

Digitized by Google

Österreichs mit besonderer Berücksichtigung des Pferdes" lieferte. Dieser Autor unterscheidet folgende Formen:

1. Equus Stenonis affinis Woldrich. Ein großes Pferd mit ziemlich starker, sekundärer Schmelzfältelung, mit mittellangem, vom Zahnkörper sich bedeutend abhebenden Innenpfeiler und stark nach außen vorspringenden Außenkanten der oberen Backenzähne. Diese Form schließt sich an Equus Stenonis Cocchi aus dem unteren und mittleren Pliozän Toskanas und der Auvergne an (das sich bekanntlich wieder dem Hipparion des Miozän nähert), ohne mit ihm völlig identisch zu sein. Von dieser Form fanden sich Reste in der Schipkahöhle; ferner dürfte dieselbe auch, einigen Bemerkungen in *Rütimeyers* Arbeiten zufolge, in Thayngen und Bruniquel vertreten sein. In diesem Pferde ist eine Stammform unserer großen Rassen des Equus caballus und wahrscheinlich auch eines Teiles der großen Pferde der Bronzezeit zu suchen.

2. Equus quaggoides affinis Woldrich. Ein großes Pferd mit sehr zarter, sekundärer Schmelzfältelung, mit kurzem und ziemlich breitem Innenpfeiler, mit ziemlich langem Isthmus nebst weiter, nicht spitz endigender Vorderbucht des Innenpfeilers und starken, nach außen vorspringenden Außenkanten der oberen Backenzähne. Diese Form schließt sich an die von *Forsyth Major* aus dem Pliozän des Val di Chiana bekannt gegebene von „unverkennbarer Ähnlichkeit mit dem Gebiß von Quagga" an.

3a. Equus caballus fossilis Rütimeyer. Ein sehr großes Pferd mit einfacher Schmelzfältelung, mit langem, an den Zahnkörper sich anschließenden Innenpfeiler, mit spitz endigender Vorderbucht des Innenpfeilers und nicht stark nach außen vortretenden Außenkanten an den oberen Backenzähnen. Diese Form tritt schon in den oberen Schichten des Pliozän Toskanas auf und stimmt mit dem von *Rütimeyer* als Equus caballus fossilis bezeichneten diluvialen Pferde überein. In diesem Tiere ist eine Stammform unserer sehr großen Rassen des Pferdes mit stärkerer sekundärer Schmelzfältelung und eines Teiles der großen Pferde der Bronzezeit zu suchen.

3b. Equus caballus fossilis minor Woldrich. Vom gleichen Typus wie 3a, aber durch konstant wiederkehrenden schwächeren Wuchs gekennzeichnet. Diese Form tritt sehr häufig im Diluvium Mitteleuropas auf (Zuzlawitz [Böhmerwald], Mähren, Höhlen bei Krakau, Schussenried usw.). Der letztere Fund wurde von *O. Fraas* (30) veröffentlicht. —

Digitized by Google

Auch das Pferd von Solutré (Saône et Loire), sowie das kleine Pferd der Bronzezeit dürfte hierher gehören. Ersteres verdient eine besondere Erwähnung, da es uns zeigt, in welchem Umfange dieses Tier dem Menschen während des als Solutréen bezeichneten Abschnittes des Palaeolithikum zur Nahrung diente. Es wurden dort Knochenreste in solcher Menge aufgefunden, daß man sie für industrielle Zwecke aushob. Ein Eigentümer eines solchen Geländes verkaufte allein 60000 kg dieses „Magma de cheval" an Phosphatfabriken. Man hat berechnet, daß diese Skelettreste von 20000 Individuen herrührten. Da auch Überreste von Ursus spelaeus, Elephas primigenius, Rhinoceros tichorhinus und Cervus tarandus im gleichen Horizont vorkommen, so ist das Alter der betreffenden Schicht gut bestimmbar. *H. Toussaint* (139) verdanken wir eine Beschreibung des im Musée d'histoire naturelle zu Lyon aufgestellten Skeletts dieses Pferdes.[1]) Danach hat dasselbe eine Widerristhöhe von 1,36—1,38 m im Mittel, die größten Tiere überschreiten nicht 1,45 m. Die Vergleichung der Knochen mit rezenten Skeletten läßt nur untergeordnete Unterschiede erkennen. Der Kopf ist groß im Verhältnis zu dem Wuchse, ebenso die Zähne, die man für solche einer großen Rasse halten kann. Die Schmelzfalten gleichen durchaus denjenigen des rezenten Pferdes. Alle Tiere gehören demselben einheitlichen Typus an, den man nur in etwas größerer Gestalt noch oft in jener Gegend antrifft. Von Eigentümlichkeiten des Skeletts sei der relativ große Atlas erwähnt, während die übrigen Halswirbel verhältnismäßig klein sind. Der Hals war danach kurz und gerade. Die Gliedmaßen sind zierlich, lassen aber kräftige und energisch ausgebildete Gelenke und Muskelansätze erkennen.

Ferner hat *A. Nehring* (67, 69 und 71) das Ergebnis sehr eingehender Untersuchungen über das Diluvialpferd veröffentlicht. Danach sind die Fossilreste der Pferde aus dem deutschen Diluvium als Equus caballus zu bezeichnen, weil sie in allen wesentlichen Merkmalen des Schädel- und Skelettbaues, zumal auch im Gebiß, mit unserem heutigen Hauspferde in der engsten Beziehung stehen. Was insbesondere das dem Autor im wesentlichen aus Nord- und Mitteldeutschland bekannt gewordene Diluvialpferd anbelangt, so steht dasselbe dem occidentalen Typus *Francks* bezw.

[1]) Siehe auch Sanson, Comptes rendus 1873, I, S. 55 ff. u. Traité de Zootechn. 2. Aufl. III., S. 100 ff.

Digitized by Google

dem Equus caballus germanicus Sanson so nahe, daß *Nehring* es als den direkten Vorfahren desselben betrachtet. Er bezeichnet dieses Tier als Equus caballus fossilis var. germanica sive robusta, um es von den diluvialen Pferden Frankreichs, Italiens, Österreichs und der Schweiz zu sondern, denen gegenüber es eigentümliche Differenzen aufweist, die als Andeutungen lokaler Rassenbildung aufzufassen sind.

Es würde zu weit führen, auf die außerordentlich sorgfältigen Untersuchungen hier einzugehen, die der genannte Forscher sowohl dem Kopfskelett wie dem Skelett der Gliedmaßen des nord- und mitteldeutschen Diluvialpferdes hat angedeihen lassen, und die es an die mittelgroßen schweren Rassen der Jetztzeit anschließen. In Bezug auf die ganze Erscheinung des Tieres äußert sich *Nehring* dahin, daß es ein untersetztes, sehr kräftiges Tier gewesen sein muß. „Seine Extremitätenknochen zeigen im Vergleich zu ihrer Länge eine Stärke und Dicke, wie dieses kaum bei den schweren Rassen der Jetztzeit zu finden ist. Dabei sind die einzelnen Knochen doch nicht unförmig gebaut; sie zeigen vielmehr trotz ihrer Stärke eine gewisse Eleganz in den Umrissen. „Alle Gelenke- und Muskelansätze besitzen eine so gesunde und tüchtige Entwicklung, wie man es nur von einem kräftigen Pferde wünschen kann. Man sieht den Knochen an, daß ihre Inhaber sich der vollen Freiheit erfreuten, daß sie sich nach Belieben umhertummeln konnten, daß sie weder Lasten zu tragen, noch zu ziehen hatten, sich ihr Futter suchen durften, wo sie es für gut fanden, daß sie zwar keine extrem großen und durch reichliches Futter gemästeten, aber auch keine schwachen und verkümmerten Pferde waren." Die Widerristhöhe dieses Diluvialpferdes, var. germ., berechnet *Nehring* auf 1,55 m, welches Maß etwa die Mitte hält zwischen demjenigen unserer größten und kleinsten Rassen. *O. Fraas* (30) gibt für das außerordentlich breitstirnige Pferd von Schussenried eine Widerristhöhe von nur 1,31 m an, was nach *Nehring* allerdings etwas knapp gerechnet zu sein scheint.

Neuere Arbeiten über das Diluvialpferd der Oberrheingegend liegen von *Th. Studer* (136) vor, der in sorgfältigster Weise das durch *Nüeschs* mustergültige Grabungen am Schweizersbild bei Schaffhausen gesicherte osteologische Material untersuchte und beschrieb und die bereits oben erwähnten Untersuchungen *Rütimeyers* über das diluviale Pferd von Thayngen auf Grund der

Digitized by Google

neuesten *Nüesch'schen* Ausgrabungen im Keßler Loch ergänzte. *Studer* zeigte, daß das Schaffhauser Wildpferd sich im Bau im ganzen an die durch die Literatur bekannt gewordenen Wildpferde Frankreichs und Deutschlands anschließt und nur in der Größe etwas hinter denjenigen von Solutré und Norddeutschland zurückbleibt. Er stimmt mit der Auffassung der meisten Forscher überein, wonach das Diluvialpferd, mit den heutigen Pferderassen verglichen, zu den occidentalen Formen *Francks*, den mongolischen *Piétrements* gehört, bezw. als deren Stammform anzusehen ist, während das kleine Pferd aus den bronzezeitlichen Pfahlbauten den orientalischen bezw. arischen Formen des genannten Forschers zuzurechnen ist.

Das Pferd aus der neolithischen (grauen) Kulturschicht vom Schweizersbild unterscheidet sich nach *Studer* nur wenig von demjenigen der paläolithischen Schicht des gleichen Fundortes. Es fanden sich Reste der Gliedmaßen (darunter drei vollständige Phalangen, die uns ein erwünschtes Vergleichsmaterial für die Funde am Mittelrhein gewähren) und ca. 50 Zähne vor. Diese rühren von Tieren sehr verschiedenen Alters her; bei einigen war die Zahnkrone bis auf die Wurzel abgekaut. Auf der Kaufläche der Backzähne kann man als Unterschied vom paläolithischen Pferde höchstens eine etwas geringere Fältelung des Schmelzbleches beobachten.

In den steinzeitlichen Pfahlbauten der Schweiz sind Skelettreste vom Pferde sehr selten. *Rütimeyer* erwähnt folgende: Von Moosseedorf den glatt geschliffenen (als Schlittschuh hergerichteten) Metatarsus eines großen Pferdes; von Wangen einen Zahn; von Robenhausen unter einer gründlich untersuchten Knochenmasse von vielen Zentnern nur einen zentralen Metatarsalknochen; von Wauwyl eine Reihe Zähne und einige Knochen von rezentem Ansehen, die von einem sehr großen Pferde herrühren, sowie, von der Färbung der übrigen Torfknochen, die Nagelphalanx eines sehr kleinen Pferdes; von Meilen den Unterkiefer eines großen Pferdes mit auffallend hohem horizontalen Ast; von Concise spärliche Reste. Dazu kam noch später der Calcaneus aus dem neolithischen Pfahlbau St. Aubin.

Erst zur Bronzezeit stellen sich häufig Pferdereste ein, wie sie *Studer* z. B. aus den Pfahlbauten des Bieler Sees beschrieben hat. Danach war das Pferd dieser Periode ein kleines, feingliederiges Tier mit zierlichen kleinen Hufen, das sich

Digitized by Google

wesentlich von der größeren Form des Neolithikums unterscheidet. Die Knochen sind in gleicher Weise, wie diejenigen der übrigen Haustiere zerschlagen, woraus man schließen kann, daß das Pferd zur Nahrung diente. Zahlreich aufgefundenes Gerät aus Horn und Bronze spricht dafür, daß es aber auch als Zug- oder Reittier ausgiebig Verwendung fand. — Auch das von *Naumann* (66) aus den Pfahlbauten im Starnberger See beschriebene bronzezeitliche sogenannte Torfpferd gehört der zierlichen orientalischen Form an. Noch weiter östlich bei Olmütz (Mähren) fanden sich unter den von *Jeitteles* (40) untersuchten und beschriebenen Tierresten aus einer den Pfahlbauten gleichwertigen bronzezeitlichen Flußansiedelung zahlreiche Reste des Pferdes, die sich in Bezug auf den Bau der Backenzähne an das Diluvialpferd anschließen und bei zartem Gliederbau auf einen sehr großen Kopf hinweisen.

Unter den von *Woldrich* (163) untersuchten Tierresten aus dem Pfahlbau bei Ripac in Bosnien, dessen Beginn gegen das Ende der neolithischen Zeit fällt, und der noch während der alten Metallzeit fortbestand, war das Pferd verhältnismäßig spärlich vertreten. *Woldrich* stellte eine große und eine kleinere Form fest. Von ersterer zeigte ein Metacarpus die beträchtliche Länge von 257,8 mm, wohingegen das oben erwähnte Pferd von Olmütz nur 210—214 mm und dasjenige aus den Pfahlbauten am Starnberger See 208—236 mm aufweist. Das kleinere Pferd von Ripac zeigt ähnliche zierliche Verhältnisse wie das aus den Pfahlbauten des Bieler Sees von *Studer* beschriebene und wie die schlankere diluviale Form von Zuzlawitz in Böhmen. Aus allen diesen Nachrichten ergibt sich, daß in gewissen Abschnitten der diluvialen und der postglazialen Zeit, als ausgedehnte Steppen in Mitteleuropa vorhanden waren, das Wildpferd eine weite Verbreitung bei uns hatte. „Später, als der Wald sich wieder mehr und mehr über unsere Länder ausbreitete, als das Klima feuchter wurde, als die Zahl der menschlichen Bewohner zunahm, zog sich ein großer Teil der mitteleuropäischen Wildpferde mit der zurückweichenden Steppenflora und Steppenfauna nach dem Osten zurück. Ihre Nachkommen existieren dort noch heutigen Tages, sei es in wirklich wildem, sei es in halbwildem Zustande." In Übereinstimmung mit dieser Auffassung *Nehrings* finden sich die Reste des Pferdes auffallend spärlich in den neolithischen Niederlassungen, wie die von *Claudius* (10) ausgeführte Untersuchung zahlreicher Haustierreste aus dem Knochenlager auf dem Warte-

Digitized by Google

berg bei Fritzlar in Niederhessen und unsere Untersuchungen der neolithischen Tierreste vom Mittelrhein ergeben haben.

Es fanden sich nämlich unter letzteren nur zwei erste Phalangen, ein distales Tibia-Ende und ein (schadhafter) unterer Molar in Unter-Grombach, sowie eine Phalanx I in Neuenheim vor.

Wir wollen diese Knochenrelikte näher betrachten und beginnen mit der Angabe einiger Maße:

Phalanx I.

		Größte Länge.	Länge in der Mitte.	Transversale Breite.		
				oben (größte Breite).	an der schmalsten Stelle.	unten (das eigentliche Gelenk an der Hinterseite, also an der breitesten Stelle gemessen).
Unter-Grombach 1		80,5	72,5	54	35	42,5
Unter-Grombach 2		87,5	80	55,5	37	43,5
Neuenheim		87	78	46,5	32	40
Schweizersbild, 1. Neolith, Schicht, nach	*Studer*	—	71	54	34	45
„ 2. „ „ „		—	73	58	35	44
„ 3. „ „ „		—	77	52	35	46,5
Thayngen, Paläolith., nach	*Rütimeyer*	—	75	58–60	—	42–45
„ „ „	*Studer*	—	70	56	—	47
Solutré „ „		—	77–78	54–59	—	49–51
Equus Przewalski „ „		—	70	46	—	43
Diluvialpferd von Westeregeln 1.	Nach *Nehring*	86	—	64	41	48
„ „ „ 2.		85	—	62	39	48
„ „ „ 3.		88	—	64	42	49
„ „ „ 4.		91	—	62	39,5	51
„ „ Thiede 1.		95	—	62	39	50
„ „ „ 2.		87	—	64	43	50
„ „ Remagen		87	—	62	—	50
„ „ Steeten (Wildscheuer)		89	—	57	—	53
„ aus der Hoeschs-Höhle (bayrisch Oberfranken)		93	—	56	38	50
Holländischer Harttraber Stute, schmalstirnig (vorn?)		95	—	65	43	51
Holländischer Harttraber Stute, schmalstirnig (hinten?		101	—	63	44	52
Arabische Stute (vorn?)		89	—	60	34,5	46
„ „ (hinten?)		91	—	57	35	47
Turkestanische Stute (sehr breitstirnig)		81	—	53	32	40

Digitized by Google

Wenn wir die Maße der Phalanx I (Fesselbein) des Pferdes der Neolithiker am Mittelrhein mit denjenigen von anderen Fundorten vergleichen, so finden wir Unter-Grombach 1 ziemlich nahe übereinstimmend mit Schweizersbild 1 (neolithische Schicht), wovon auch Thayngen (paläolithisch) nur wenig differiert. Unter-Grombach 2 weist ein beträchtlich längeres Fesselbein auf, dessen übrige Dimensionen sich aber sonst wenig von No. 1 entfernen. Neuenheim zeichnet sich durch ein ungewöhnlich schlankes Fesselbein aus, die Diaphyse ist nur 32 mm breit bei einer Länge des Knochens in der Mitte von 78 mm; auch die beiden Gelenkflächen zeigen die niedrigsten Maße unter sämtlichen mitgeteilten Vergleichswerten. Ob die vorgenannten Phalangen dem Vorder- oder Hinterfuße angehören, läßt sich nicht zuverlässig feststellen. Nach *Goubaut* sollen sich, wie *Branco* (7) mitteilt, die ersten und zweiten Phalangen der vorderen Extremität von denen der hinteren unterscheiden lassen: sie seien nämlich am Vorderfuß stets länger und breiter als am Hinterfuße; dafür aber seien diejenigen des letzteren dicker. Und nach *L. Franck* (32) sind am Hinterfuße des Pferdes die erste und zweite Phalanx schiefer gestellt als diejenige des Vorderfußes; sie zeichnen sich durch größere Länge, größere Schlankheit und seitliche Kompression aus. *Nehring* fand aber diese Angabe an montierten Skeletten nicht bestätigt. Die ersten Phalangen der von diesem Forscher untersuchten Diluvialpferde schienen ihm am oberen Ende durchweg schmaler zu sein, als die des Vorderfußes, wohingegen die letzteren meist am unteren Gelenke etwas schmaler sind.

Von Unter-Grombach ist, wie bereits erwähnt, noch das distale Ende einer Tibia vorhanden, das folgende Dimensionen aufweist:

Tibia.	Breite des unteren Teiles.	Breite des Gelenkes für den Astragalus.
Unter-Grombach	70,5	50
Pfahlbau Starnberger See, nach *Naumann*	70–71	46–51
Thayngen, paläolithisch, nach *Studer*	71	—
Equus Przewalski	65	—
Diluvialpferd v. Westeregeln, alt, nach *Nehring*	88	66
Holländischer Harttraber	91	67
Arabische Stute	76	59
Turkestanische Stute	71	51

Verglichen mit den beigefügten Vergleichswerten stimmt die Breite des distalen Tibia-Endes des Unter-Grombacher Pferdes

Digitized by Google

mit derjenigen von Thayngen überein. Es zeigt sich also auch hier, wie bei der Phalanx Unter-Grombach 1, ein Anschluß an die Schweizer Funde. Mit dem Diluvialpferd von Westeregeln und dem holländischen Harttraber verglichen sind es mäßige Verhältnisse, welche den zierlichen Proportionen des turkestanischen Pferdes entsprechen. Dies drückt sich auch in dem Mittelstück der Tibia von Unter-Grombach aus, das 140 mm vom untern Gelenk aufwärts (soweit ist der Knochen erhalten) einen größten Durchmesser von nur 41,5 mm und senkrecht dazu von 31 mm, sowie einen Umfang von 122 mm aufweist.

Außer diesen Resten liegt nur noch ein Backenzahn vom Unterkiefer des Unter-Grombacher Pferdes vor, der an den Kauflächen abgebröckelt ist, und daher leider einen sehr geringen diagnostischen Wert hat. Auffallend ist die verhältnismäßige Schmalheit der Zahnkrone, die *Studer* auch bei den Backenzähnen des Wildpferdes vom Schweizersbild hervorhebt.

Die außerordentliche Spärlichkeit von Knochenrelikten des Pferdes unter den Speiseabfällen der Neolithiker am Mittelrhein macht es in hohem Grade wahrscheinlich, daß dieses Tier von denselben nur gejagt, aber nicht gezüchtet wurde. Während das Unter-Grombacher Pferd sich in der Größe demjenigen der Neolithiker vom Schweizersbild anschließt, muß das neolithische Pferd von Neuenheim im Hinblick auf die äußerst schlanke Fußbildung ziemlich abweichende Verhältnisse aufgewiesen haben, und es ist nur zu bedauern, daß uns so wenig Material davon überliefert ist. Hoffen wir, daß bei neuen Ausgrabungen neolithischer Wohnstätten in der Umgebung von Heidelberg, die allem Anscheine nach noch zahlreich vorhanden sind, dieses Bild sich vervollständigen läßt!

Wir gehen nun über zu den **Artiodaktylen (Paarhufern),** von denen die Familien der **Suiden, Cervicornier** und **Cavicornier** uns osteologisches Material zur Verfügung gestellt haben.

Vertreter der Gattung **Sus** finden sich im jüngeren Tertiär und im Diluvium Europas, Asiens und Afrikas, in den beiden erstgenannten Erdteilen zahlreich, vor. Da meist nur kleinere Fragmente gefunden wurden, so konnte es nicht ausbleiben, daß eine stattliche Anzahl von Arten begründet wurde, die aber einer Kritik nicht stand hielten und, wie u. a. *A. Rütimeyer* (88) gezeigt

Digitized by Google

hat, wesentlich zu beschränken sind. *Zittel* (166) führt in seinem Handbuche der Paläontologie folgende wohlbegründete fossile Formen an:

Aus Asien: Oberes Miozän von Persien: Sus (Palaeohyus) maraghanus Pohlig; ferner aus jungtertiären Ablagerungen Ostindiens und Chinas Sus giganteus, hysudricus Falcon. und Cautl., Sus punjabensis, Sus titan, Falconeri Lyd. Pleistozän Südindiens: Sus karnuliensis Lyd. und Sus cristatus Wagn.

Aus Afrika: Pliozän Algeriens: Sus phacochoeroides Thomas.

Aus Europa: Oberes Miozän von Eppelsheim (Rheinhessen): Sus antiquus Kaup, Sus palaeochoerus Kaup = ? Sus antediluvianus Kaup, ferner von Pikermi bei Athen, vom Mont Léberon in der Provence und von Alcoy im südöstlichen Spanien: Sus major Gerv. (= S. erymanthius Roth und Wagn.), Sus provincialis Gerv. Oberes Pliozän des Arnotales und der Auvergne: Sus Strozii Menegh. sowie Sus arvernensis Croiz.

Pleistozän: Nach *Zittel* „ist das Wildschwein **(Sus scrofa ferus Lin.)** im Pleistozän von Europa und Asien weit verbreitet und beginnt schon in den sogenannten Forest-beds von England".

Auf das pleistozäne Vorkommen des Genus Sus wollen wir näher eingehen, weil diesem das Material für die Domestikation entstammt.

Nehring (68), ein ausgezeichneter Kenner der Quartärfaunen Mitteleuropas, gibt an, daß er selbst bei seinen Ausgrabungen in dem Diluvium von Thiede (unweit Braunschweig), Westeregeln (zwischen Magdeburg und Halberstadt), Oberfranken, am Rhein usw. niemals den geringsten Rest eines Sus gefunden habe; nur aus präglazialen und aus altalluvialen Ablagerungen seien ihm solche bekannt geworden. Hiermit stimmt überein der Befund *Studers* (136), dem wir die Untersuchung der Tierreste aus den pleistozänen Ablagerungen des Schweizerbildes bei Schaffhausen verdanken. Es fanden sich nämlich in den tiefsten Schichten dieser postglazialen Ablagerungen unter den in der sogenannten gelben Nagetierschicht und in der darüber gelagerten (paläolithischen) Kulturschicht festgestellten 36 Säugetierformen kein Suide vor. Erst in der grauen neolithischen (altalluvialen) Kulturschicht wurden Unterkieferzähne (mehrere Schneidezähne und

Digitized by Google

ein letzter 42 mm langer Molar), sowie ein Astragalus vom Wildschwein gefunden, während das Hausschwein überhaupt nicht vertreten ist. Dies ist bemerkenswert, da Rind (Bos taurus brachyceros), Ziege und Schaf gezähmt vorkommen. Auch unter den Knochenresten aus der Höhle zum Keßlerloch bei Thayingen, die von *Studer* (137) neuerdings untersucht wurden, liegt vom Schwein nur die Humerusdiaphyse eines jungen Tieres vor: „Die Beschaffenheit des Knochens weicht von der der übrigen Tierreste etwas ab, der Knochen ist bräunlich, weniger spröde und klebt nicht an der Zunge. Es könnte derselbe daher aus späterer Zeit stammen."

Auch in den Höhlen am Isteiner Klotz wurden Suidenreste aufgefunden und von *M. Mieg* (62) und *H. G. Stehlin* beschrieben. Danach liegen folgende Zähne, zum Teil recht fragmentarisch, vor: vom Milchgebiß einige Schneidezähne sowie der letzte Backenzahn, vom Ersatzgebiß ein oberer Molar und ein unterer Prämolar. Die Autoren waren so liebenswürdig, uns diese Reste zur Ansicht zu übersenden. Ausgeprägten Wildcharakter hat nur Pm. 3, die übrigen Zähne unterscheiden sich in Form und Dimensionen kaum von denjenigen des domestizierten Schweines; doch ist das Material zu gering, um ein bestimmtes Urteil abzugeben. Der Umstand, daß sonst nur Reste wildlebender Tiere in der Isteiner Höhle aufgefunden wurden, darunter ein größeres Reh, das die genannten Forscher als C. capreolus var. cfr. pygargus bezeichnen, läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß hier auch nur das Wildschwein vorliegt. Dafür sprechen auch die aufgefundenen Kulturreste, die in Silexartefarten bestehen, welche ihrer Form und Technik nach auf einen Abschnitt der postglazialen Zeit hinweisen, in welchem anderen bisherigen Erfahrungen zufolge Haustiere noch nicht gehalten wurden.

Nehring weist darauf hin, daß die Wildschweine durch anhaltenden Frost ganz besonders leiden; sie können in dem festgefrorenen Boden nicht wühlen und sind somit in der Aufsuchung ihrer Nahrung sehr behindert. Deshalb gebe es in den arktischen Gegenden keine Schweine. Von anderen Forschern sind aber Reste von Suiden aus dem Diluvium erwähnt, so z. B. von *J. N. Woldrich* (162). Beim Nachsehen der dort angegebenen Literatur finden wir, daß die von *Zittel* (165) untersuchte Räuberhöhle am Schelmengraben bei Regensburg nur Reste von Sus scrofa domesticus enthielt, die ebenso

Digitized by Google

wie die Knochen von Bos taurus, Capra hircus, Ovis aries, Canis fam. usw. einen völlig verschiedenen Erhaltungszustand von den mit ihnen zusammenliegenden Knochen der für das Diluvium charakteristischen Tiere (Elephas primigenius, Rhinoceros tichorhinus usw.) zeigten, so daß eine Umwühlung des Bodens durch spätere Bewohner der Höhle, die überdies Tongefäßfragmente hier zurückließen, außer Zweifel steht. — Auch in der diluvialen paläolithischen Kulturschicht der von *Woldrich* erwähnten Lyndenthaler Höhle fehlt nach *Liebe* (56) das Schwein, während außer Hyaena spelaea, Ursus spelaeus, Rhinoceros tichorhinus usw.: Wildpferd, Ur und mehrere Cerviden vertreten sind. Dagegen wird es von *Liebe* erwähnt unter den Knochen, die von ihm aus Spalten und tief ausgewaschenen Kesseln im Zechsteingips bei Köstriz stammen. Diese waren mit Lehm, Gipsbrocken und erdigem Gips ausgefüllt. Namentlich in etwas höherer Lage waren diluviale Knochen mit rezenten vermischt. Überall, wo derartiges Nachfallen nicht möglich, da fanden sich letztere nicht, wohl aber in und unter einer 15—25 Fuß mächtigen Lehmdecke eine große Menge diluvialer Tierknochen. Hier überwogen die Renntierreste so sehr, daß *Liebe* die Stangen von über 200 Individuen ausgraben lassen konnte. Daneben treten vereinzelt noch auf: Equus fossilis, Rhinoceros tichorhinus, Bos primigenius und Ursus spelaeus, und als Seltenheit Elephas primigenius, Bos priscus, Hyaena spelaea, Cervus elaphus, C. priscus (?), Felis spelaea, Sus sp.[1]), Waldvögel etc. — Elephas, Hyaena, Rhinoceros und Felis spelaea lagen dabei nur ganz tief unten, während die übrigen Tierreste unten sowohl wie auch in höherem Niveau lagen und namentlich die Renntierknochen bis wenige Fuß unter Tag heraufreichten.

Auch aus den von *O. Fraas* (30) erforschten schwäbischen Höhlen scheinen nur sehr spärliche Reste des Schweines zutage gefördert zu sein. Der genannte Autor schreibt darüber: „Über die Reste vom Schwein getraue ich mir kein bestimmtes Urteil, ob sie zum Wildschwein gehören oder zu einer besonderen Art mit schwachem Gewehr und Hacken, welche in den Pfahlbauten fast ausschließlich gefunden werden. Es sind nur we-

[1]) Reste von Sus crofa ferus (von 2 Individuen) werden auch erwähnt aus einer mit pleistozänen Wirbeltierknochen ausgefüllten Spalte in dem Gips des oberen Zechsteins bei Pößneck in Thüringen, welche *E. Zimmermann* neuerdings untersucht und beschrieben hat (Jahrbuch k. preuß. geolog. Landesanstalt 1901 und 1902).

Digitized by Google

nige Stücke, die sich überhaupt fanden, und diese noch dazu höchst unvollständig. Schädel und Unterkiefer sind alle zerschlagen, nicht einmal die Unterkiefer ganz gelassen, an denen noch am ehesten der heikle Unterschied von Hausschwein, Torfschwein und Wildschwein erkannt wird. Die Stellung des aufsteigenden Astes des Processus coronoideus zum Pars horizontalis des Unterkiefers ist schließlich das wichtigste, ich möchte fast sagen, einzige Unterscheidungsmittel. Am steilsten ist der Winkel, den beide machen, bei Scrofa angelegt, er beträgt 30° und darüber, bei Domestic. herrscht beiläufig ein Winkel von 10°. Palustris steht in der Mitte zwischen beiden. Auffallenderweise stimmen die Reste aus dem Hohlefels[1]) mehr mit den beiden letzteren, als mit dem Wildschwein, dagegen bemerke ich, daß die Reste mehr weiblichen Individuen angehören, alte Eberreste mir nicht zu Gesicht kamen. Es wird sich noch darum handeln, ob alte ausgewachsene männliche Individuen die gleiche Erscheinung des kurzen, schwach bewaffneten Unterkiefers zeigen, die wir an jüngeren und an weiblichen Individuen beobachten." An die Gleichaltrigkeit dieser Suidenreste mit denjenigen des Höhlenbären, Rhinoceros und Renntieres ist nach dem von *O. Fraas* erstatteten Fundberichte wohl kaum zu zweifeln. — Die ferner in der „Ofnet" bei Utzmemmingen im Ries von *O. Fraas* ausgegrabenen Tierreste zeigen eine Fauna, die dieser Forscher in eine Zeit setzt, welche der glazialen unmittelbar vorangeht. Unter den zutage geförderten 3343 Knochenrelikten sind vertreten: Homo 10,8 %, außerdem: Equus caballus 64, Hyaena spelaea 11, Rhinoceros tichorhinus und Mercki (von diesem nur 1) 6,8, Ursus spelaeus 2, Cervus euryceros 2, Elephas primigenius 1,7, Bos priscus (= Bison europaeus) 1,6, Cervus tarandus 0,9, Bos primigenius 0,2, Equus (hemionus [?] Nehring) 0,2, Canis lupus 0,2, Sus scrofa (sieben Stücke; Kiefer und Knochen) 0,2 %, nebst vereinzelten Knochen von Cervus elaphus, Lepus sp. etc. Auch hier ist also das Schwein recht selten. Übrigens ist ferner eine große Menge Scherben von *O. Fraas* erwähnt, die ebenso, wie 270 „Feuersteinmesser", aus der 1 bis 1,5 m mächtigen prähistorischen Schicht der Höhle stammen. Erstere weisen auf eine stattgehabte Vermischung der paläolithischen Schicht mit jüngeren hin, so daß auch für die Tierreste, welche sich nicht ohne weiteres als „diluviale" charakterisieren, eine

[1]) Dieser liegt im Achtale, während der später von uns erwähnte Hohlestein im Lonetal gelegen ist.

Digitized by Google

Beimengung postdiluvialer Elemente nicht ausgeschlossen ist. — In der von *E. Fraas* (29), dem Sohne des vorgenannten Nestors der schwäbischen Höhlenforschung, herausgegebenen Abhandlung „Die Höhlen der Schwäbischen Alb", wird das gesamte aus besagten Fundorten stammende osteologische Material besprochen. Es heißt da S. 33: „An diese so fremdartigen Dickhäuter (Mammut und Nashorn) schließen wir die Wildschweine (Sus scrofa ferus L.) an, die jedoch auffallend selten in den Höhlen gefunden werden, was darauf hinweist, daß diese Tiere durch Vorsicht und Schnelligkeit ihren grimmen Feinden meistens entgingen; denn, daß das Wildschwein zahlreich vorhanden war, beweisen uns anderweitige Funde zur Genüge.". Auf eine Anfrage, was denn an Suidenresten im Kgl. Naturalienkabinett in Stuttgart vorhanden sei, war der genannte Autor so freundlich, uns folgende briefliche Mitteilungen zu machen: „Von Sus haben wir in unserer Sammlung folgende Belege: A. Aus Höhlen: Ofnet 3 Kieferfragmente, Hohlestein 3 desgl., Heppenloch 7 Kieferreste (zusammen mit Rhinoceros Mercki), Höllenhöhle (postdiluviale Fauna) mehrere Hauer. B. Außerhalb der Höhlen: Cannstatt aus dem Sauerwasserkalk mit diluvialer Fauna und Flora mehrere Kiefer, Zähne und Knochen, Seelberg bei Cannstatt aus dem Lehm ein Kieferrest mit dem Vermerk „zusammen mit Mammut", Sulzerrain bei Cannstatt aus dem Lehm, ein Exemplar, zeichnet sich durch stattliche Größe aus, Schwaikheim aus dem Lehm, vielleicht postdiluvial. — Das ist alles, was wir von Suiden haben." — Danach scheint das Wildschwein auch außerhalb der Höhlen auf dem gut durchforschten schwäbischen Boden während der Diluvial- und Postglazialzeit nicht zahlreich gewesen zu sein.

Auch in der Abhandlung von *M. Schlosser* (112), „Ausgrabungen und Höhlenstudien im Gebiet des oberpfälzischen und bayerischen Jura", finden wir aus diluvialen Ablagerungen Suiden nicht erwähnt, während darin von zahlreichen Resten der übrigen pleistozänen Säuger berichtet wird. Das gleiche trifft zu für die von *Wilh. Blasius* (4) unternommenen Forschungen im Gebiete des Harzes.

Woldrich erwähnt noch in seiner oben angeführten Abhandlung die Einhornhöhle bei Scharzfeld am Harz, welche von *C. Struckmann* (125) systematisch erforscht wurde, und in welcher allerdings Suidenreste in größerer Anzahl festgestellt sind. Die unterste Schicht diluvialen Höhlenlehms enthielt nur Relikte

Digitized by Google

des Höhlenbären, darauf folgte eine ebenfalls lehmige Schicht, die Reste des Wildschweins (zwei einzelne Backenzähne und 15 verschiedene Knochen) zusammen mit Edelhirsch, Reh, Wolf und Höhlenbär — die Knochen der drei erstgenannten Arten sämtlich von Menschenhand zerschlagen — ergab: Den Schluß nach oben bildete eine neolithische Schicht mit zahlreichen Resten folgender Tiere in dem in Prozenten beigefügten Verhältnis: Wildschwein (17 %), zahmes Schwein (ca. 8), Schaf (17), Edelhirsch (16), Bos taurus (7,5), Bos brachyceros (5), Bos primigenius (2,5), Ziege (12), Reh (5), Ursus arctos (1), Ursus spelaeus [!] (ca. 3), Canis matris optimae Jeitteles (3), Pferd mittlerer Größe (1); ferner unter ein Prozent: Elch, Wildkatze, Dachs und Fuchs. Für die Reste des Höhlenbären ist nach *Struckmann* die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sie ursprünglich den älteren Schichten angehört haben und erst später von den Bewohnern der Höhle entweder zufällig oder absichtlich zwischen die jüngeren Reste geworfen wurden, da „es auffallend sein würde, wenn der Höhlenbär noch in Gesellschaft der Haustiere gelebt haben sollte".

Sus scrofa ist, wie gesagt, von allen Tieren in der neolithischen Schicht der Einhornhöhle am zahlreichsten vertreten; ihm gehören abgesehen von einer Anzahl einzelner Zähne, 189 wohl bestimmbare Knochen an, von denen 40 aufgespalten sind. Zu den Markknochen zählen 67, von denen 26 zerschlagen sind. Größere Schädelteile sind 14 vorhanden, von denen 3 ganz jungen Ferkeln, die übrigen meist nicht völlig ausgewachsenen Tieren angehören. Sämtliche Schädel sind zertrümmert, verschiedene darunter sehr regelmäßig und geschickt der Länge nach aufgespalten. Außerdem fanden sich neun mehr oder weniger gut erhaltene Unterkieferhälften. Die meisten Reste stammen von jugendlichen Individuen; jedoch lassen einzelne sehr starke Extremitätenknochen auch auf recht alte und große Tiere schließen. Nach der Beschaffenheit der Zähne zu urteilen, deren Bestimmung *Struckmann* nach *Rütimeyers* (91) Angaben vornahm, hat die überwiegende Mehrzahl der Reste, vielleicht zwei Drittel, dem Sus scrofa ferus, der Rest Sus scrofa domesticus angehört. Wir sehen also, daß Sus scrofa ferus in der eigentlich diluvialen Schicht fehlt und erst in der Übergangszeit zur jüngeren Steinzeit, d. h. im Altalluvium spärlich auftritt.

Diese Verhältnisse gestalteten sich nordwärts selbstverständlich noch ungünstiger, während in südlicheren Gegenden eben-

Digitized by Google

so wie in den dem Einflusse des atlantischen Ozeans unterliegenden Ländern dieselben vorteilhafter liegen mußten. Jedoch scheint auch im Paläolithikum Frankreichs, das sich von der präglazialen bis zur postglazialen Zeit ausdehnt, das Wildschwein nirgends massenhaft aufgetreten zu sein — hier und dort finden sich vereinzelte Reste, die auf ziemliche Unterschiede in Gestalt und Größe der Tiere hinweisen[1]) und die meist Sus scrofa ferus Lin., in einem einzelnen Falle (nach *Reboux* im Quaternär bei Paris) auch Sus palustris Rütim. zugeteilt werden. Das ist alles, was *G.* und *A. de Mortillet* in ihrem Werke „Le Préhistorique" darüber zu berichten wissen.

Es war erforderlich, auf diese Verhältnisse näher einzugehen, da vielfach die Ansicht herrscht, daß das Wildschwein beim Beginn der jüngeren Steinzeit in altalluvialer Zeit in außerordentlicher Menge vorhanden gewesen sei. So schreibt *C. Keller* (50) in Bezug auf das Erscheinen des vom Wildschwein abzuleitenden Hausschweines der Pfahlbauten: „Die Gewinnung des neuen Haustieres war wohl nicht allzuschwer, da die wilden Ferkel sich unschwer zähmen lassen. Ihr Erwerb war auch dadurch erleichtert, daß sie überall zahlreich vorkamen. Von der Häufigkeit der Wildschweine kann man sich eine ungefähre Vorstellung machen, wenn man erfährt, daß noch im 18. Jahrhundert in Württemberg auf einer einzigen Jagd 2600 Sauen eingefangen wurden und die sächsischen Kurfürsten von 1611 bis 1680 über 50000 Stück Schwarzwild erlegten." Nun stellt aber das 17. und 18. Jahrhundert die Blütezeit des durch Fürsten und Adel betriebenen Weidwerkes dar. Es war dabei auf prunkhafte Hofjagden abgesehen, welche das Erlegen großer Wildmassen bezweckten. Man ließ das Wild daher in gewissen Revieren sich ansammeln, um es bei solchen festlichen Gelegenheiten massenhaft zur Strecke zu bringen. Selbstverständlich lassen sich hieraus keine Rückschlüsse auf den Reichtum an Schwarzwild in prähistorischer Zeit machen. Schon zur Zeit der Okkupation der Schweiz durch die Römer scheint dieses nicht mehr häufig gewesen zu sein, was aus den Untersuchungen der Haustierfunde von Vindonissa (Kanton Aargau) durch *H. Krämer* (54) hervorgeht. In ansehn-

[1]) Es sei hier auch erinnert an den auf einem durchlochten Zierstab aus Rengeweih erhaben dargestellten Suidenkopf mit einer sehr langen Schnauze von Laugerie-Basse, Dordogne (37).

Digitized by Google

licher Zahl sind darunter Sus scrofa dom. und S. palustris vertreten, während von dem Wildschwein nur wenige Relikte vorliegen. „Die Seltenheit des Auftretens von Sus scrofa ferus läßt wohl, wenn auch natürlich nicht mit aller Bestimmtheit, auf einen weiteren Rückgang in der Zahl der wilden Rasse während der Römerzeit schließen — ein selbstverständlicher Prozeß, der schon während der zunehmenden Kultur in den Pfahlbauperioden zu verfolgen ist."

Auch in der altnordischen Literatur finden sich Nachrichten über das Wildschwein, die geeignet sind, Licht über diesen Punkt zu verbreiten. So erwähnt *K. Weinhold* (140), daß der Eber bei den alten Germanen ein gewaltiges Ansehen genoß: Er war das heilige Tier der Nerthussippe und glänzte als schützendes, feiendes Zeichen von den Helmen. Der Eber war darum ein geschätztes Opfertier. Der Glanzpunkt des hohen fröhlichen Mitwinterfestes waren die Opferung des Ebers und die Gelübde, welche zuvor von den kühnen Mannen auf ihn abgelegt wurden (vgl. Grimm, Mythol. 44, 194 ff.). — Wäre das Wildschwein schon so massenhaft vorhanden gewesen, wie im 18. Jahrhundert in Schwaben, so hätte es schwerlich diese Rolle bei den alten Germanen gespielt.

Das gezähmte Schwein stand in frühgeschichtlicher Zeit bei den einzelnen Völkern in verschiedener Wertung: Der germanische Schweinehirt ist nach *Weinhold*, a. a. O., kein göttlicher Sauhirt, sondern der letzte Knecht, auf den die übrigen mit Verachtung herabsehen (Hervarars, c. 6). Bitterer Hohn liegt daher in jener Rede des normannischen Königs Harald Hardradi, daß die Dänen lieber ihre Schweine in den Wald trieben als zur Schlacht gingen. Indessen ist diese Ansicht eine ausschließlich norwegische zu nennen, denn in den Ländern, welche zur Zucht dieses Tieres geeigneter waren, in Dänemark und Schonen, war das Schwein geschätzt und die Beschäftigung mit ihm nicht unehrlich. In den weiten Buchen- und Eichenwäldern Seelands, Hallands, Südermannlands, Uplands weideten unzählige Herden dieses nützlichen Viehes; besondere Verbände wurden hierfür unter den Markgenossen errichtet und Versammlungen zur Ordnung des Ganzen gehalten.

Einen bemerkenswerten Einblick in die Verpflanzung von Tieren in ein anderes Land in frühgeschichtlicher Zeit wird gewonnen durch folgenden altnordischen Bericht (Landnâmab III, 12): Helgi der Magre setzte von Skandinavien kommend bei sei-

Digitized by Google

ner Landung auf Island einen Eber, Sölvi genannt, mit einer Sau aus, und als er sie nach drei Jahren wiederfand, hatte sich eine Herde von 70 Stück gebildet. Eine Reihe isländischer Ortsnamen, wie Svînadalr, Svîney, Svînahagi, Svînanes, Svînavatu, geben von der Hege des Tieres Zeugnis.

Woldrich (159, 160 u. 161) hat in verschiedenen diluvialen Kulturschichten in Böhmen und in Niederösterreich zweierlei Reste vom Schwein festgestellt: Von einer größeren Form, die wohl Sus scrofa ferus angehört, und einer kleineren Form, welche er zu Sus palustris Rütim. stellen zu können glaubt. *Woldrich* knüpft hieran die nachstehende Bemerkung: „Da die allermeisten der vorliegenden Reste einen zweifellos diluvialen Erhaltungszustand besitzen, und da auch an anderen Fundorten unserer Gegenden Reste dieser kleinen Susform vorkommen, so entsteht die Frage, ob man hier nicht von einem Sus palustris fossilis sprechen könnte, und ob nicht diese Form der diluviale Vorfahr des Hausschweines der Pfahlbauten, Sus scrofa palustris Rütim., sei, welche letztere zur neolithischen Zeit und später in den meisten Ansiedlungen Mitteleuropas zu finden ist."

Diese Frage hat eine große Bedeutung für die Beantwortung einer anderen in die Kulturgeschichte tief eingreifenden: Haben die zuerst von den Neolithikern domestizierten Tiere einen einheimischen oder einen außereuropäischen Ursprung. Wir wollen uns deshalb etwas eingehender mit dem Torfschwein beschäftigen, wie es uns *Rütimeyer* (89 u. 91) kennen gelehrt hat. Danach gehören die uns aus den Pfahlbauten überlieferten Reste von **Sus palustris** einer Form an, die mit dem indischen (Siam-) und dem Bündnerschwein zusammenzustellen sind. Alle diese haben ein starkes Molar- und ein schwächeres Prämolargebiß, sowie auffallende Reduktion des Canin- und Incisivteils. Am Schädel findet sich entsprechende Verkürzung der Prämaxillen und der Kinnsymphyse; Knochenkämme zum Schutze der Infraorbitalgefäße fehlen an den oberen Caninalveolen fast gänzlich. Das Torfschwein repräsentiert die wilde Form dieser Gruppe mit verlängertem Hinterkopf, das indische und das Bündnerschwein die zahmen Formen, welche durch Kultur die erste Form an Größe zum Teil bedeutend übertroffen haben. *Rütimeyer* nahm an, daß das Torfschwein im Steinalter in der Schweiz als wildes Tier gelebt habe, daß es aber als solches in dieser Gegend schon vor der historischen Periode erloschen und dafür in den zahmen Zu-

Digitized by Google

stand übergegangen sei, in welchem es während der ganzen Folgezeit und bis auf die Gegenwart sich erhalten hat, während ein dem Wildschwein ähnliches Hausschwein, zwar sporadisch in älteren Pfahlbauten auftretend, doch wesentlich erst in den späten Stationen der westlichen Schweiz auftrat.

H. v. Nathusius (64) ließ in seinen „Vorstudien zur Geschichte und Zucht der Haustiere zunächst am Schweineschädel" die Frage offen, ob das Torfschwein als wildes Tier zur Zeit der Pfahlbauten in Mitteleuropa gelebt habe, indem er hinwies, wie schwierig gerade bei dem Schweine eine Grenze zwischen dem wilden und zahmen Zustande zu ziehen ist: „In den kultivierten Gegenden Europas, aus denen das Wildschwein nicht schon gänzlich verschwunden ist, wird es oft sozusagen künstlich wild erhalten. Es sind mehrere Fälle bekannt, in denen man, um einen gesunkenen Wildschweinstand schnell zu vermehren, Hausschweine verwildern ließ und diese mit wilden Ebern paarte; nach kurzer Zeit war ein Unterschied solcher Zucht von ursprünglich wilder nicht mehr zu erkennen, nur in den ersten Generationen kamen zuweilen weißgefleckte Tiere vor. Ich selbst habe in meiner Nachbarschaft in der Letzlinger Heide, in welcher ein großer Wildstand unterhalten wird, wiederholt Gelegenheit gehabt, diesen Vorgang zu beobachten. Umgekehrt hat man sehr oft Hausschweine mit wilden Ebern gepaart und die Nachkommen als Haustiere gehalten."

In der diagnostischen Übersicht der Rassen des Hausschweines, die von *Nathusius* wesentlich auf die Zahnstellung und die Form des Tränenbeines stützt (bei dem gemeinen Hausschwein, Stammvater Sus scrofa ferus L., ist das Os lacrymale länger als hoch; bei dem indischen Hausschwein, Stammvater (?) Sus vittatus, ist dasselbe höher als lang), teilt er das Torfschwein den Mittelformen zu, welche die diagnostischen Kennzeichen des gemeinen Schweines in verschiedenen Graden und verschiedenen Kombinationen vereinigen, und stellt es zum romanischen Schwein, unter dem er auch das Bündnerschwein subsumiert.

Den *Nathusius'schen* Ausführungen trägt *Rütimeyer* (93, p. 138) in „Neue Beiträge zur Kenntnis des Torfschweins" Rechnung und gelangt nach den an 10 Torfschweinschädeln, bezw. Fragmenten derselben (wovon 5 aus Schweizer Pfahlbauten und 5 aus Mähren stammen), ausgeführten Messungen zu dem Resultate, „daß das Torfschwein Merkmale der durch Kreuzung mit indischem Blut

Digitized by Google

entstandenen Form des romanischen und des krausen Schweines mit solchen des Wildschweins und endlich mit solchen, die ihm eigentümlich sind, verbindet". Der asiatische Faktor am Torfschwein scheint *Rütimeyer* sicherer belegt zu sein, als eine Mitwirkung vonseiten des gewöhnlichen europäischen Wildschweines. Mit letzterem teile es die Form des Occiput, die Länge der Stirn, den Parallelismus der Zahnreihen, die Stellung von M. 3 vor dem Orbitalrand. Dem Torfschwein eigentümlich sei die geringe Größe, der große und rundliche Umfang der Augenhöhlen, die Kürze des Incisivteils des Gesichts, die schwache Ausbildung der Eckzähne und namentlich auch des Knochenkammes an der Alveole des oberen Eckzahns, die Niedrigkeit des Unterkiefers, die Kürze seiner Symphyse und endlich die früher bemerkten Eigentümlichkeiten des Gebisses.

Die Frage, ob das Torfschwein je als eigentlich wildes Tier in der Schweiz gelebt hat, läßt *Rütimeyer* nunmehr offen, und macht gleichzeitig Mitteilungen über die ihm außerhalb der Schweiz bekannten, zusammen mit anderen Haustierresten gemachten Funde von Sus palustris. Es sind dies drei Gebiete: Das erste umfaßt alle die Punkte, wo pfahlbauähnliche Ansiedlungen festgestellt sind, von der Nordsee (Mecklenburg) bis nach Oberitalien (Parma) und in anderweitigen Ansiedlungen der jüngeren Steinzeit von Bayern bis nach Südfrankreich. Auch die britischen Inseln sind hier einzubegreifen. Ein zweites Gebiet umfaßt hauptsächlich Italien und Griechenland bezw. die europäischen Mittelmeerländer. Hier gebührt dem Tiere sein alter Name „romanisches" Schwein. Das dritte Gebiet liegt in Mähren und ist von *L. H. Jeitteles* aufgedeckt. Diese Funde haben sich seitdem (1864) bedeutend vermehrt; es sind an zahlreichen prähistorischen Fundstätten Europas, wo man Reste von Haustieren ausgrub, solche von Schweinen kleineren Wuchses festgestellt, die man als Sus palustris Rütim. bestimmte. *Rütimeyer* setzte seine Untersuchungen an dem ihm zufließenden Material fort und zog auch die rezenten wilden Schweine zu einem Vergleich mit dem Torfschweine heran. Während Sus scrofa ferus in Europa, Nordafrika und mindestens dem gesamten dem Norden zugewendeten Gebiet von Asien in so einförmigem Gewande erscheint, daß hier niemand mehr als eine Spezies aufzustellen in Versuchung gekommen ist, so führt *Rütimeyer* aus, verändert sich die Physiognomie dieses Typus ostwärts bis Japan und noch mehr südwärts

Digitized by Google

in der Inselwelt in zunehmendem Maße derart, daß fast für jede größere Insel oder Inselgruppe eine besondere Spezies von Wildschwein aufgestellt worden ist, von denen aber keine Sus scrofa an Größe gleichkommt. Von diesen ist Sus vittatus Temmink die weitverbreitetste Form des indischen Archipels, die in Form des Schädels, Behaarung, Hautfarbe sehr ähnlich dem Siamschwein ist, d. h. der von China aus über die ganze Inselwelt bis Neu-Guinea verbreiteten zahmen Rasse Ostasiens. *Rütimeyer* neigt nun dahin, Sus vittatus auch als Ausgangspunkt für das Torfschwein anzusehen, da Formen, die dem Gepräge des Sus vittatus näher stehen als demjenigen des europäischen Wildschweines, über einen ungeheuren Raum von den Inseln des stillen Ozeans bis nach Westafrika und über ebenso ausgedehnte Zeiträume, vom europäischen bis zu dem pazifischen Steinalter, zerstreut zu sein scheinen: Bald mit dem deutlichen Gepräge zahmer Tiere, bald mit Abzeichen von wilder Lebensart. Hiernach findet sich *Rütimeyer* veranlaßt, die ursprüngliche Ansicht, daß das Torfschwein auch in wildem Zustande in Europa gelebt habe, aufzugeben und sieht Asien als die Heimat desselben an.

Th. Studer (128) schließt sich in seinen Untersuchungen der Tierreste aus den Pfahlbauten des Bieler Sees der *Rütimeyerschen* Auffassung über den Ursprung des Torfschweines im wesentlichen an, indem er namentlich die durch ihn selbst von Neu-Irland, jetzt Neu-Mecklenburg genannt, mitgebrachten Schädel, zum Vergleich mit einem aus dem Pfahlbau von Lattrigen stammenden vollständigen Schädel eines Torfschweines heranzieht. Er kommt dabei zu dem Resultate, „daß das Schwein von Neu-Irland und das Torfschwein in einem sehr nahen Grade der Verwandtschaft stehen, der auf eine wilde Stammform für beide hinweist, nur nähert sich ersteres mehr der wilden Form, als das Torfschwein der Pfahlbauten, das, einer je späteren Kulturepoche es angehört, um so mehr Charaktere lange gezähmter Tiere zeigt".

Auch *J. N. Woldrich* (163) spricht sich in seiner Abhandlung über die Wirbeltierfaunen des Pfahlbaues von Ripac dahin aus, daß das Torfschwein in näherer Beziehung zu dem ostasiatischen „Sus vittatus" stehe, als zu unserem Wildschweine „Sus europaeus". Gleichzeitig tritt er für die ursprüngliche Ansicht *Rütimeyers* ein, wonach das Torfschwein zur Zeit der älteren Schweizer Pfahlbauten auch noch in „wilder Form" auftrat, wie er dies auch an der Hand der so außerordentlich subtilen Ausführungen des ge-

Digitized by Google

nannten Autors für den Pfahlbau von Ripac habe konstatieren können. Wichtig erscheine ihm auch die weitere Tatsache, daß das Torfschwein in „wilder Form" durch *Strobel* in Norditalien an Fundstellen nachgewiesen wurde, die älter sind als die Schweizer Pfahlbauten, und der Zeit nach in der Mitte zwischen diesen und dem Diluvium liegen. Ob das Torfschwein in wilder Form durch den Menschen aus Asien nach Europa gebracht und hier dann durch denselben in die eigentliche (zahme) Hausform überführt wurde, oder ob dasselbe in wildem Zustande ursprünglich in Europa existierte und teils gezähmt wurde, wie dies *Strobel* annimmt, lasse sich heute mit aller Bestimmtheit wohl nicht entscheiden. Jedenfalls sprächen für die letztere Annahme die Funde diluvialer Reste[1]) in Frankreich, zu denen sich die durch ihn *(Woldrich)* konstatierten diluvialen Reste aus Zuzlawitz in Böhmen, aus der Gudenushöhle und Schusterlücke in Niederösterreich gesellen, die alle einer kleineren schwächlicheren Susform angehören, und die er als Sus palustris (?) bezeichnete.

Sehen wir nun zu, was *Strobel* (123) zu Gunsten des europäischen Ursprunges des Torfschweines vorbringt. In seiner Abhandlung „Studio comparative sul teschio del porco delle mariere", in welcher er eine genaue Beschreibung des aus den Terremaren und Pfahlbauten der Provinzen Parma und Reggio stammenden Materials (darunter fünf Schädel, zwei davon nahezu vollständig erhalten, und weitere sechs Schädelfragmente) gibt, gelangt er zu dem Resultate, daß das hier angetroffene Schwein der gleichen Rasse wie Sus palustris Rütim. angehöre und eine Varietät desselben bilde, die er nach dem Vorgange *Sansons* mit Sus ibericus palustris bezeichnet.

Strobel unterscheidet, wie *F. Major* im „Archiv für Anthropologie" 1884 ausführt, folgende Typen bezw. Gruppen domestizierter Suiden:

1. Keltische Gruppe: Sus scrofa L., Sus celticus Sanson;
2. Iberische Gruppe: Sus ibericus Sanson;
3. Gruppe, Kreuzungen mit dem indischen oder Siamschwein, der auch die englischen Kreuzungen angehören:
   a. keltisch(?)-indische oder Ungarrasse,
   b. iberisch(?)-indische oder Bündnerrasse,

[1]) Diese beschränken sich, soweit wir dies feststellen konnten, auf die angeblich von *Reboux* im Diluvium von Paris bestimmten.

Digitized by Google

und bringt alle von ihm besprochenen Rassen in nachstehenden vier Gruppen unter:

1. Sus scrofa L., S. europaeus Pall., Wildschwein (sensu stricto) oder keltisches Schwein mit S. celticus Sanson; var. sardous Strobel.

2. Sus palustris Rütimeyer; var. iberic. Strobel mit S. ibericus Sanson.

3. Sus asiaticus Sanson:

a. wild, S. vittatus Temm.;

b. domestiziert, S. indicus Pallas.

Kreuzungen mit S. celticus und ibericus: Bündnerschwein, ungarisches Schwein, Berkshire, Yorkshire.

4. Sus verrucosus Müller und Schlegel.

Danach würde Sus celticus dom. von Sus scrofa ferus abstammen, was auch *Rütimeyer* und *Nathusius* annehmen; Sus ibericus würde von dem gleichnamigen prähistorischen und dieses von dem wilden (?) Sus palustris abzuleiten sein, während Sus vittatus Temm. der Stammvater der unter 3b. genannten Formen ist.

Das uns hier besonders interessierende Resultat der *Strobelschen* Arbeit besteht darin, daß das Torfschwein nicht durch Kreuzung entstanden, noch nach Europa eingeführt sei, sondern eine besondere, alteinheimische Rasse bilde, die man von der Steinzeit an bis zur historischen Zeit verfolgen könne und auch die Quelle von Sus ibericus dom. darstelle.

Die Möglichkeit eines teilweise einheimischen Ursprunges des Torfschweines gibt auch *Forsyth Major* (58) zu in seinen „Studien zur Geschichte der Wildschweine", die er über das Genus Sus auf Grund des im Florentiner Museum vorhandenen reichen Materials aus dem Pliozän des Val d'Arno und der im Museo Civico zu Genua aufbewahrten Sammlungen *Odoardo Beccari's* vom Sundaarchipel und Papuasien vornahm. Er zeigte darin, daß 16 bis 17 in der zoologischen Literatur figurierende Speziesnamen, darunter: Sus cristatus Wagn., Sus indicus Gray, Sus leucomystax Temm., Sus libycus, Sus papuensis Lesson, Sus scrofa var. sardous Strob. (Sus scrofa meridionalis Maj.), Sus sennaariensis Fitz. unter einer einzigen Benennung Sus vittatus Müll. und Schlegel zu vereinigen sind. Es sei ein und dieselbe Form von Wildschweinen, welche wir mit geringen Modifikationen der Schädelbildung gegenwärtig von Sardinien bis

Digitized by Google

Neu-Guinea und von Japan bis Südwestafrika (Damara) verbreitet finden. Der Schwerpunkt ihrer Verbreitung liege offenbar in der orientalischen und der äthiopischen Region, welche beide in ihrer ganzen Ausdehnung dieses Wildschwein zu beherbergen scheinen. Immerhin lassen sich noch gewisse Typen innerhalb der Formengruppe Sus vittatus unterscheiden, die besondere Eigentümlichkeiten aufweisen, wie z. B. das Papuaschwein, das durch außerordentlich kurze und hohe Tränenbeine und deutlich ausgesprochene präorbitale Verschmälerung des Schädels ausgezeichnet sei. Das Wildschwein der Insel Sardinien bilde ebenfalls einen ziemlich gut umschriebenen Typus, den er als Sus scrofa meridionalis bezeichnet, der aber mit ebensoviel Berechtigung als Varietät von Sus vittatus aufgefaßt zu werden verdiene. Eigentümlich seien diesem u. a. außerordentlich einfach konformierte Molaren und Prämolaren und ein überaus kräftiges Gepräge des ganzen Schädels.

Nach den von *Major* vorgenommenen Reduktionen bleiben nur noch drei Arten übrig:

Sus verrucosus Müller und Schlegel,
Sus barbatus Müller und Schlegel
und Sus scrofa,

wovon uns besonders die letztgenannte Spezies in ihren Beziehungen zu Sus vittatus interessiert. Diese präzisiert *Major* wie folgt: Die wesentlichen Schädelmerkmale der Gruppe vittatus sind solche, die sich mehr oder weniger ausgesprochen am jugendlichen Schädel von Sus scrofa vorfinden; dahin gehören: Breite des Schädels, Zurücktreten des Parietalteils gegen den Stirnteil, Steilheit des Hinterhauptes, Wölbung der Frontoparietalregion, Kürze und Höhe der Tränenbeine, Geradlinigkeit der Nasofrontalsutur, Breite und Kürze der Nasalia, welche von den Wangenflächen stark abgesetzt sind, und stark ausgesprochene Konkavität der letzteren, welche nach rückwärts meist dicht vor dem Orbitalrand endet. Diese Charaktere variieren vielfach, und wird durch das Fehlen des einen oder andern eine Annäherung an Sus scrofa adult. bedingt. Unter den fossilen Formen treten die Charakteristika von Sus scrofa um so spärlicher auf, je älteren geologischen Schichten sie entstammen, um solchen Platz zu machen, die sich an Sus vittatus, weiterhin an Sus verrucosus und in letzter Linie an den afrikanischen Potamochoerus anschließen. Das Areal des Sus scrofa, der größte Teil der paläarktischen Region,

Digitized by Google

ist meist geschlossener als dasjenige von Sus vittatus und deutet auf eine Verbreitung des ersteren in späterer Zeit; das Verbreitungsgebiet des letzteren ist mehr zerstückelt; es handelt sich entweder um Inseln, oder doch um solche Gebiete, deren Bewohner den Einwirkungen der Diluvialperiode weit mehr als die des paläarktischen Kontinents entzogen waren.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände erscheint *Forsyth Majors* Sus vittatus als Stammform, Sus scrofa als historisch jüngere Gestalt und auch morphologisch als Endform. Zugleich sei selbstverständlich, daß eine genaue Grenze zwischen beiden nicht gezogen werden könne und sich um so mehr verwischen werde, auf je breiterer zoologisch-paläontologischer Basis eine solche Untersuchung geführt werde. Zum Schluß empfiehlt der Autor das Wildschwein der äthiopischen Region besonderer Aufmerksamkeit.

Schon *J. W. Schütz* (116) hatte gelegentlich der Untersuchung von Knochenresten des Torfschweins aus den Pfahlbauten des Daber-, Persanzig- und Soldiner-Sees dieses mit Sus sennaariensis Fitz. identisch erklärt, was *Rütimeyer* (100) auf Grund eines ihm vorgelegenen Schädels von einem weiblichen Tiere, dessen dritter Molar noch nicht aus den Alveolen getreten war, nicht anzuerkennen vermochte. Eine Ähnlichkeit mit dem Torfschwein liege nur in der Form des Tränenbeins, während sonst die schmale gestreckte Schädelform, die dünne Schnauze mit schmalem Gaumen, die lange Kinnsymphyse, das schwächliche Gebiß mit Sus palustris nichts gemein habe. *M. Wilckens* (148) schließt sich dagegen auf Grund der Untersuchung zweier Schädel des Sennaarschweines, die er zusammen mit dem an *Rütimeyer* abgegebenen aus dem Sudan bezogen hatte, der *Schütz'schen* Ansicht an; er hält dafür, daß das Torfschwein von dem mittelafrikanischen Wildschweine abstamme und nimmt mit *R. Hartmann* an, daß das letztere nach Europa herüberkam, als noch beide Erdteile zusammenhingen. Es sei dann in Europa gezähmt worden.

Leider ist das Material, auf das sich diese Annahmen stützen, viel zu gering, um ein abschließendes Urteil über das mittelafrikanische Wildschwein zu ermöglichen. So viel scheint indes festzustehen, daß ein wilder Suide über den größeren Teil der äthiopischen Region vorkommt, der gewisse Beziehungen zu Sus vittatus aufweist.

Digitized by Google

Neuerdings ist von *F. Otto* (84) unter der Leitung *Th. Studers* eine Arbeit über Sus palustris erschienen, welche in umfassender Weise das aus den Pfahlbaustationen am Bieler See stammende, jetzt größtenteils im Berner naturhistorischen Museum befindliche Material behandelt und dabei auch einige bei einem Vergleiche wesentlich in Betracht kommende asiatische Formen, sowie ein nordafrikanisches Wildschwein berücksichtigt. Der Verfasser geht dabei aus von den in den ältesten Pfahlbauten aufgefundenen Knochenrelikten (Schaffis am Bieler See, Moosseedorf bei Bern und Robenhausen am Pfäffikonsee), die das Torfschwein in durchaus einheitlichem Gewande erscheinen lassen; nur in Moosseedorf tritt dasselbe, wohl durch wirtschaftliche Einflüsse bedingt, in etwas verkümmerter Gestalt auf. In den Pfahlbaustationen der zweiten Gruppe, die dem jüngeren Abschnitte des Neolithikum zugehören (Lattrigen, Lüscherz, Sutz, Vinelz am Bieler See — an letzterem Orte erscheint schon Kupfer —, Font am Neuenburger See, Greng am Murtensee), verliert die Rasse des Torfschweins bereits den einheitlichen Charakter; es tritt eine kleinere, sehr variable Form auf, die vor allem durch eine kürzere Symphyse des Unterkiefers gekennzeichnet ist, ohne daß beträchtliche Reduktionen am Gebiß zu erkennen wären; höchstens hat, wie z. B. bei den Funden in Sutz, die Schwächung der Molaren in Länge und Breite eine Kompensationshypertrophie der Prämolaren hervorgerufen, und die Caninalveolen haben sich verkleinert.

Ferner haben die Pfahlbaubewohner nun auch **Sus scrofa ferus** in **Domestikation** genommen, wie aus einer Reihe von Kiefern und sonstigen Knochenrelikten hervorgeht, die sich in immer steigender Menge in Lattrigen, Lüscherz und Sutz vorfinden. Auch ein Kreuzungsprodukt des Wildschweines mit dem Torfschweine glaubt der Verfasser mit Sicherheit zu erkennen. Da dieser Fall nur vereinzelt beobachtet ist, so erscheint es fraglich, ob hier eine zufällige Mischung der beiden Rassen oder ein Zuchtprodukt vorliegt. Bei der Domestikation, die auch an dem Rind, Schaf und der Ziege, sowie dem Torfhund zutage tritt, ist letztere Annahme nicht ganz von der Hand zu weisen.

Ein ganz anderes Bild zeigen dagegen die Tierreste der bronzezeitlichen Pfahlbauten (Mörigen am Bieler See, St. Aubin, Auvernier am Neuenburger See und Montelier am Murtensee). An Stelle der Viehzucht ist der Ackerbau getreten. Die Schweine-

Digitized by Google

zucht, ebenso wie die Rindviehzucht, ist zurückgegangen, und die Kultur des Schafes tritt in den Vordergrund. Das Torfschwein des bisherigen Gepräges findet sich nur noch selten und es erscheint eine davon sich merklich unterscheidende kleine Rasse von Sus palustris, die wahrscheinlich eingeführt ist. Sie ist gekennzeichnet durch eine minimale Symphyse des Unterkiefers und geringe Ausdehnung des Backzahngebisses. Molaren und Prämolaren sind gleich verkürzt und insbesondere der Talon des dritten Molars reduziert und abgerundet. Die neue kleine Torfschweinrasse erhält sich bis zur historischen Zeit und scheint dabei mit den noch erhalten gebliebenen Individuen der alten Rasse sich vielfach gekreuzt zu haben.

Was den Vergleich der *Otto* zur Verfügung gewesenen rezenten Schweineschädel anbelangt, so weisen alle von ihm untersuchten asiatischen Suiden (zwei Schädel von Neu-Irland, ein Schädel des Battakschweins und ein Schädel von Sus vittatus von Sumatra), jeder in seiner Art, verwandtschaftliche Beizehungen zu Sus palustris auf. Ganz besonders tritt dies hervor bei Sus vittatus, das „auf den ersten Blick die Züge der Torfschweinphysiognomie erkennen läßt". Die Ähnlichkeiten bestehen zusammengefaßt in ähnlichen breiten Verhältnissen des Schädels, gleichem Gesichtstypus, gleichem Gaumen und ähnlichem Tränenbein; die Unterschiede des Sus vittatus gegenüber dem Torfschwein umgekehrt in absolut größeren Schädeldimensionen, „wilderem Zustand", relativ längerem Molar und kürzerem Incisivgaumen, kleinerer Orbita. Das „kleine" Torfschwein der bronzezeitlichen Pfahlbauten nähert sich noch mehr dem Sus vittatus, was der Autor auf längeren Zusammenhang mit diesem oder auf Blutauffrischung durch dasselbe zurückzuführen geneigt ist.

In gleicher Weise ergeben die Maße des Ober- und Unterkiefergebisses der asiatischen Schweine nähere Beziehungen zum Torfschwein, insbesondere zu der kleinen bronzezeitlichen Rasse, die wiederum mit dem Neu-Irlandschwein große Ähnlichkeit der Bezahnung aufweist. Allerdings zeigt letzteres größere Caninalveolen und größere Breite des Incisivlöffels, die aber auch beispielsweise an einem männlichen Torfschwein aus Schaffis zu beobachten sind. Von Sus scrofa ferus weichen dagegen die betreffenden Maße der asiatischen Schweine sowie des Torfschweines beträchtlich ab. —

Digitized by Google

Auch an dem Schädel eines Wildschweines von Tunis weist der Verfasser nähere Beziehungen zum Torfschwein nach. Es handelt sich aber um ein sehr jugendliches Exemplar (ohne dritten Molar und noch im Besitze der drei Milchprämolaren), so daß die gefundenen Übereinstimmungen nur mit Vorbehalt zu Gunsten der Verwandtschaft beider gedeutet werden dürfen.

Schon oben wurde das Auftreten in immer steigender Menge von Resten gezähmter Schweine, welche auf nähere Beziehungen zu Sus scrofa hinweisen, in den dem jüngeren Abschnitte des Neolithikum angehörigen Pfahlbauten erwähnt. Wir wollen nun näher auf diese von dem Torfschwein abweichende Form eingehen. *Otto* erwähnt, daß *Rütimeyer* zuerst an einem Wildschweinkiefer aus Concise vom Ende der jüngeren Steinzeit Zähmungserscheinungen festgestellt habe, und weist auf folgende Bemerkung dieses Autors in seiner Fauna der Pfahlbauten, S. 161, hin: „Ich habe keine Belege für Anwesenheit des zahmen Schweines in Moosseedorf, und auch in allen übrigen Pfahlbauten fanden sich nur in Concise Spuren eines vom gewöhnlichen Wildschwein abzuleitenden Haustieres. Ich kam dagegen zum Schluß, daß das Torfschwein in Nidau-Steinberg, in Robenhausen, in Wauwyl, in Concise als Haustier auftrat. Ich muß gestehen, daß die spärlichen Spuren vom zahmen Wildschwein neben den viel reichlicheren des im Steinalter schon gezähmten Torfschweins mir viel eher für Import einer neuen Hausschweinrasse in Concise zu sprechen scheinen, als für Zähmung von Sus scrofa ferus durch die Seeansiedler, um so mehr, als auch die Kuh in Concise in einer außer dem Neuenburger See gänzlich vermißten (in der Trochoceros) Rasse erscheint." Eine Seite vorher führt *Rütimeyer* ausdrücklich an, daß Concise „aus dem Steinalter bis ins Bronzealter hinüberrage". Es ist also sehr leicht möglich, daß die von *Rütimeyer* erwähnten Reste von Sus scrofa dom. der letztgenannten Periode angehören, in der dasselbe bereits eine weite Verbreitung hatte. Ebensowenig ist es ersichtlich, aus welcher Zeit die „wenigen Spuren vom unzweifelhaften Hausschwein stammen, die *Rütimeyer* (91, p. 27) in den Pfahlbauten vorfand und als Sus scrofa domesticus bezeichnete. Dagegen erwähnt *Studer* (128, p. 83), bezüglich eines in der steinzeitlichen Pfahlbaustation Lattrigen gefundenen Unterkiefers eines weiblichen Suiden, daß derselbe noch ganz den Charakter des Wildschweines trägt, aber an Größe hinter den entsprechenden Wildschweinresten zurückstehe

Digitized by Google

und sich von gleich großen lebenden Wildschweinen durch viel schwächere und schmalere Backzähne auszeichne, was auf ein gezähmtes Tier schließen lasse. Der Unterkiefer hat eine Länge von 310 mm, während ein Wildschweinunterkiefer desselben Fundortes eine solche von 320 mm aufweist. Diesen Kiefer, sowie zahlreiche andere, die sich einerseits durch kleinere Dimensionen, andererseits durch Zähmungscharaktere auszeichnen, glaubt *Otto* auch als Reste eines vom Wildschwein hergeleiteten Hausschweines ansprechen zu dürfen. Er vergleicht Ober- und Unterkiefer der aus dem späteren Abschnitte des Neolithikum (Lattrigen, Lüscherz, Sutz) stammenden Hausschweine mit Sus scrofa ferus von Moosseedorf (älterer Abschnitt des Neolithikum), sowie mit einem rezenten Hausschwein und gelangt dabei zu folgenden Resultaten: Der Unterkiefer des Hausschweines der steinzeitlichen Pfahlbauten zeigt eine Verkleinerung gegenüber dem Wildschwein. „Er hat eine geringere Länge, kürzere Symphyse, geringere Höhe des vertikalen und horizontalen Astes, kleinere Caninbreiten, kürzere Zahnreihen, Molaren und Molar 3 (zusammen und letzterer für sich gemessen), kürzere Prämolaren, geringere Distanz P 4 — J 3, und schließlich schwächere Caninalveole. Das zahmere Gepräge spricht sich namentlich auch aus in der Schwächung der Backzähne, ihrer Kompression, Zunahme der Zwischenwarzen der Molaren, der Kerben und Falten der Prämolaren. Ein Verdacht der Zugehörigkeit der Kiefer zum Torfschwein ist ausgeschlossen; die große Kieferlänge, lange Symphyse, die Ausdehnung des Gebisses schützen genügend hiervor." Auch hinsichtlich des Oberkiefers besteht eine große Übereinstimmung der Maße beim Hausschweine der neolithischen Pfahlbauten und dem rezenten, während die Abweichungen von dem Wildschwein schon sehr beträchtlich sind. Der Autor neigt deshalb zu der Annahme, daß das Wildschwein schon weit früher gezähmt worden ist, und die vorliegenden Hausschweinreste von Nachkommen jener herstammen. Er möchte aber mehr einer Zähmung des Wildschweines in loco das Wort reden als einem Import, gegen den schon die zahlreichen Reste des Hausschweines zu sprechen scheinen. Auch wären die Wirtschaftsverhältnisse der Pfahlbaubewohner wohl nicht hoch genug entwickelt gewesen, um einen zahlreichen Import des Hausschweines zu rechtfertigen. — Diese Gründe können wir aber nicht als stichhaltig ansehen, wenn wir auch keineswegs für den Import ein-

Digitized by Google

treten wollen, sondern lieber die Frage noch unentschieden lassen möchten, bis weitere triftigere Gründe dafür oder dagegen beigebracht werden können. Wenn nämlich das Torfschwein, was *Otto* als wahrscheinlich ansieht, bereits im älteren Abschnitte der neolithischen Periode „in der Hut des Menschen eingeführt" wurde, so ist nicht einzusehen, warum dies nicht auch im Spätneolithikum bei gesteigertem Verkehr hinsichtlich des Hausschweines hätte geschehen können. Sodann sprechen zahlreich auftretende Reste desselben gewiß nicht gegen die Einfuhr. Wäre nämlich die Zähmung des Wildschweines in loco erfolgt, so hätte diese doch nur ganz allmählich vor sich gehen können. Bei dem aus einem Lande, in welchem die Domestikation desselben schon lange geübt wurde, eingeführten Haustiere ist aber ein viel schnelleres Tempo in der Züchtung möglich.

Schon *Rütimeyer* (91, p. 28) bezeichnete das europäische Hausschwein als Deszendenten des europäischen Wildschweines. *H. v. Nathusius* (64, p. 75) äußerte sich über diese Frage folgendermaßen: „So ergibt sich denn aus dem Vergleich des Wildschweines mit gewissen Formen des Hausschweines, daß zwischen beiden nur solche Verschiedenheiten im Schädelbau vorhanden sind, für welche Motive in der Lebensart der Tiere evident vorliegen" und: „Es ist evident, daß gewisse Formen des europäischen Hausschweines von dem europäischen Wildschwein abstammen". Bei dem zurückhaltenden Standpunkte, den *Nathusius* noch hinsichtlich der Ableitung unserer Haustiere von wilden Stammeltern einnahm, fallen diese Worte des ausgezeichneten Kenners der Suiden um so mehr ins Gewicht. *Nathusius* erkannte, daß die Schädelform des Hausschweines eine Hemmungsbildung ist, bedingt durch die Lebensweise. „Die Form des Schädels des jungen Wildschweines hat größere Ähnlichkeit mit dem Hausschwein als mit dem alten Wildschwein, es ist also die Kopfform des Hausschweines eine Entwicklungsstufe, welche gleichsam zwischen den Formen des jungen und des alten Wildschweines liegt." Bei letzterem, das zur Aufsuchung der Nahrung die Erde mit dem Rüssel durchwühlen muß, wirken die Muskeln in der Art, daß sie den oberen Teil der fächerförmigen Occipitalschuppe nach hinten ziehen, wobei die Stirn- und Scheitelbeine nach unten gedrückt werden. Damit ist die Bedingung für die gerade Profillinie gegeben. Dieselbe Wirkung dehnt sich auch auf das Verhältnis der Länge des Kopfes zu seiner Breite aus, wodurch die etwas größere Breite aller Quer-

Digitized by Google

durchmesser zum Teil erklärt wird. Beim Hausschweine fallen größtenteils die Bedingungen weg, welche den besprochenen Eigentümlichkeiten des Wildschweines zugrunde liegen. Nicht berührt von der Umänderung bei der Domestikation wird die Backzahnreihe auf der Grenze zwischen Molaren und Prämolaren und der damit zusammenhängende parallele Stand beider Zahnreihen. Alle Deszendenten des europäischen Wildschweines zeigen konstant diese Eigentümlichkeit. Einer Umänderung nicht unterworfen ist auch das Tränenbein, das bei Sus ferus und dom. länger als hoch ist. — Ferner weist *Nathusius* nach, daß die Form des Schädels in hohem Grade bedingt ist durch die Art der Ernährung des jungen Tieres: Reichliche Ernährung erzeugt einen kurzen und breiten, ärmliche Ernährung einen langen und schmalen Schädel. Dazu gesellt sich der Einfluß des Nichtgebrauches des Rüssels. In diesem Fall gestaltet sich das Profil der Gesichtslinie tief konkav, die sonst nach unten gerichtete Spitze der Nase steht nach oben, das Hinterhaupt ist mit dem obern Teil nach vorn gerichtet und die Incisivpartie steht viel höher als die Backzahnreihe.

A. Nehring (72) tritt ebenfalls energisch für die Abstammung des europäischen Hausschweines vom europäischen Wildschweine ein und weist nach, daß zwischen der Gebißentwicklung beider kein nennenswerter Unterschied besteht. Zu der Frage der Umgestaltung des Schädels durch Ernährungsverhältnisse liefert er einen auch in biologischer Hinsicht äußerst wertvollen Beitrag durch die Untersuchung der Schädelform frühreifer und spätreifer Schweine. Während diese bei den in freier Natur unter annähernd gleichen Bedingungen lebenden Tieren viele Generationen hindurch sich nicht merklich ändert, macht sich bei veränderten Lebensverhältnissen, insbesondere bei der Domestikation, sehr schnell eine Umformung des jugendlichen Schädels bemerkbar, so daß man geradezu eine Mästungsform und eine Hunger- oder Verkümmerungsform desselben unterscheiden kann. Jene zeichnet sich sowohl im Gehirn-, sowie Gesichtsteile des Schädels durch große relative Breite, diese durch auffallende Schmalheit aus. Dazu treten die Zug- und Druckeinflüsse der Kopf- und Halsmuskeln, worauf schon *Nathusius* hingewiesen hatte.

Treffend sind ferner die Ausführungen *Nehrings* über primitive Domestikation, die nicht die körperliche Entwicklung begünstigt, sondern zunächst hemmt: „Solange der Mensch auf einer

Digitized by Google

niederen Kulturstufe steht, nutzt er die Tiere, welche er unter sein Joch beugt, möglichst aus und verschlechtert ihre Existenzbedingungen. Er beschränkt ihre Freiheit, benützt ihre Kräfte oft über das richtige Maß hinaus, nimmt den Jungen einen Teil der Muttermilch und entwöhnt sie allzufrüh, er veranlaßt bei der Fortpflanzung oft lang dauernde Inzucht. Alles dieses und manches andere führt zu einer Verkümmerung, welche sich nicht nur in dem äußeren Ansehen der Tiere, sondern auch in dem Skelett ausprägt. Erst wenn der Mensch so weit in der Kultur vorgeschritten ist, daß er mit richtiger Erkenntnis der für eine gedeihliche Entwicklung der einzelnen Tierarten wichtigen Faktoren seinen Haustieren die möglichste Pflege angedeihen läßt, wenn er die für sie günstigen Existenzbedingungen der Natur ablauscht oder die Natur womöglich noch zu übertreffen strebt, wenn außerdem die Tiere sich an die in vieler Hinsicht notwendigerweise veränderte Lebensweise des domestizierten Zustandes durch viele Generationen gewöhnt haben, erst dann werden die Körper der Haustiere wieder größer und stärker, ja, sie gehen dann oft über das Durchschnittsmaß hinaus, welches ihre wilden Vorfahren zu erreichen pflegten, und zeigen vielfach auch eigentümliche Verhältnisse in der Färbung, Behaarung, in den äußeren Formen und selbst im Skelett, durch welches sie von jenen abweichen."

Aber nicht nur bei primitiver Domestikation, sondern auch bei den in freier Natur unter ungünstigen Verhältnissen (Eingatterung, knappe Nahrung, kaltes rauhes Klima) lebenden Tieren kommen „Kümmerer" vor, die sich durch auffallende Kleinheit von den übrigen unterscheiden. Ganz besonders ist dies der Fall bei dem europäischen Wildschwein, das, wie *Nehring* in den sogen. Sauparks zu beobachten hinreichend Gelegenheit fand, binnen weniger Generationen von seiner ursprünglichen Größe viel einbüßt und mancherlei Abänderungen im Körperbau zu erleiden pflegt, wodurch Ähnlichkeit mit dem Torfschwein hervorgerufen wird. Diesen Ideengang führt der genannte Autor in einem in der Zeitschrift für Ethnologie (1888, Verh., S. 181) abgedruckten Vortrage über „das sogenannte Torfschwein" (Sus palustris Rütimeyer) näher aus und gelangt dabei zu dem Schlusse, „daß wir diesen Suiden nicht als eine besondere Spezies, sondern als einen durch primitive Domestizierung verkümmerten Abkömmling des gemeinen europäischen Wildschweines anzusehen haben". *Nehring* will nicht bestreiten, daß in den Mittelmeerländern und in

Digitized by Google

der Schweiz während der Bronzezeit, oder auch schon früher, manche Importierungen asiatischer Hausschweine und Kreuzungen mit den Nachkommen des europäischen Wildschweines stattgefunden haben mögen. Bei den aus norddeutschen Fundstätten stammenden sogenannten Torfschweinresten, welche ihm vorlagen, habe er sichere Spuren solcher Kreuzungen nicht beobachtet; dieselben sähen aus, wie die entsprechenden Skeletteile von verkümmerten, knapp genährten, halbgezähmten Wildschweinen.

In gleicher Weise müßten die Reste des Torfschweines und der übrigen Haustiere der Pfahlbauten, insbesondere der Torfkuh, unter dem Gesichtspunkte der verkümmernden Wirkungen primitiver Domestikation angesehen werden.

In seiner Entgegnung[1]) weist *Rütimeyer* (105, p. 550) darauf hin, daß ja gelegentlich aus solchen verkümmerten Schädeln von sogenannten Wildschweinen einzelne Maße bis auf Millimeter denjenigen am Torfschweine ähnlich ausfallen mögen, trotzdem die Objekte sehr verschieden bleiben können. Weit mehr als solche Ähnlichkeiten in den Maßen fallen folgende Gesichtspunkte ins Gewicht. Man müsse, wenn man auf dem *Nehring'schen* Standpunkte verharre, auch die bisher von allen Autoren zugestandenen Beziehungen des Torfschweins zu den romanischen, den ungarischen, den asiatischen Hausschweinen in Abrede stellen. Es sei von vornherein unwahrscheinlich, daß die Züchtung von Hausschweinen in dem relativ kleinen und nach bisheriger Annahme relativ spät von Völkern mit großem Viehstand besetzten Wohnbezirke des europäischen Wildschweins angehoben hätten. End-

[1]) In der Abhandlung „Sur l'origine des cochons domestiques, Réponse à un mémoire de *Nehring*" wendet sich *A. Sanson* (109) gegen die von *Nehring* angenommene Abstammung des europäischen Hausschweines vom europäischen Wildschweine, indem er die Umbildung des Schädels in der von *Nathusius* und *Nehring* begründeten Weise nicht zugibt. Er macht ferner auf die verschiedene Gestalt und Stellung der Ohren, die verschiedene Wirbelzahl der beiden Suiden, sowie auf die schwarzstreifige Behaarung, die sogenannte Livrée, der jungen Wildschweine aufmerksam. Alles dies setzt eine Abzweigung des Vorfahren der verschiedenen Hausschweine (des keltischen und iberischen) von der ihnen und dem Wildschweine allenfalls gemeinsamen Urrasse vor der Zeit ihrer Domestizierung voraus. Hiergegen hat *A. Nehring* (Deutsche Landwirtschaftl. Presse, Dezember 1899) gezeigt, daß in Norddeutschland und Rußland früher, als die Landrassen noch verbreiteter waren, neugeborene Tiere häufig gestreift erschienen, und *C. Keller* (50) ist in der Lage, dies durch einen von ihm selbst beobachteten Fall, der sich auf ein Kreuzungsprodukt zwischen Landschwein und Yorkshire Eber bezieht, zu stützen.

Digitized by Google

lich könne die Verkümmerung wohl allerlei individuelle Veränderungen, aber wohl schwerlich Rassen von geographisch und historisch so ausdauernder Selbständigkeit schaffen, wie das Torfschwein, das Torfrind u. s. f., deren am meisten auffallende Eigentümlichkeit darin besteht, daß sie über ausgedehnte Gebiete hin am massenhaftesten, am reinsten und gleichförmigsten, wie etwas Fertiges und nicht erst Beginnendes, gerade in den ältesten Zeiten auftreten, und daß ihre besonderen Merkmale erst mit der Zeit, bei dem sichtlichen Auftreten von Rivalen, sich abschwächen, ohne sich überdies bis auf den heutigen Tag in einzelnen Bezirken verloren zu haben.

Dieser verschiedene Standpunkt der beiden Autoren erklärt sich wohl teilweise aus der geographischen Lage ihres Beobachtungs- und Wirkungskreises. Während dem Vorstande der Kgl. landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin mehr das Material aus dem nördlichen Teile Mitteleuropas zufloß, war die Aufmerksamkeit des Schweizer Gelehrten ganz besonders den Tierresten der Pfahlbauten seines Landes und jenseits der Alpen zugewendet. Dazu kommt, daß beide Forscher es meist mit sehr fragmentarischem Material zu tun hatten. Es ist vollkommen begreiflich und ganz in Übereinstimmung mit dem, was wir erwarten dürfen, daß das zu den asiatischen Schweinen in näherer Beziehung stehende Torfschwein früher im Süden Europas angetroffen wird, als im nördlichen Teile unseres Erdteils.

J. N. Woldrich, der seit mehr als 20 Jahren die aus den verschiedensten Fundorten der österreichischen Monarchie stammenden fossilen und subfossilen Tierreste untersucht hat und dabei den Suiden stets besondere Aufmerksamkeit schenkte, hatte nun Gelegenheit, unter den Knochen in dem Pfahlbaue von Ripac in Bosnien, dessen Beginn gegen das Ende der neolithischen Zeit fällt, und der dann noch ziemlich lange während der alten Metallzeit besiedelt war, wieder in überzeugender Weise das Vorhandensein des Torfschweines zu bestätigen.[1]) Von den etwa 6500 Stück Knochenrelikten gehörten 3000 Stück dem Schweine an, 3000 Stück

[1]) Auch die in der neolithischen Station von Butmir bei Serajewo in Bosnien (Publikation des Bosnisch-Herzegovinischen Landesmuseum, Wien 1895) ausgegrabenen Tierknochen, deren Erhaltungszustand leider ein sehr schlechter war, wiesen nach *Woldrich* nur Sus palustris Rütim. auf (Oberkieferfragment mit Zähnen), von sonstigen Haustieren waren noch vertreten: Bos taurus L., Bos brachyceros Rütim., Bos primigenius-(Rasse?) und Capra oder Ovis L.

Digitized by Google

der Ziege und dem Schaf, 400 dem Rind, und einige dem Haushunde und der Rest kleineren Raubtieren, Nagern usw. Die Knochen vom Schwein erwiesen sich fast alle dem Torfschwein zugehörig, das sowohl in „wilder Form", sei es als Wildtier, sei es in halbwildem Zustande, als auch in zahmer Form, ganz analog wie in den Schweizer Pfahlbauten vorhanden war. Der kleinere Teil der Knochen gehörte der gewöhnlichen Form an, der größere Teil dem kleineren Schlage, wie wir es aus den bronzezeitlichen Stationen der Westschweiz kennen. Vom europäischen Wildschweine konnten nur wenige Reste festgestellt werden; zwei Schädelfragmente lassen auf Kreuzung desselben mit dem Torfschwein schließen. Sus scrofa dom. wurde dagegen nicht festgestellt. Der Verfasser benutzt diesen Befund zu einer Zusammenfassung der das Torfschwein betreffenden Frage, in welcher er sich ganz auf den Standpunkt *Rütimeyers* stellt. Danach steht Sus palustris in näherer Beziehung zu dem ostasiatischen Sus vittatus und seinen Rassen als zu unserem Wildschweine. Ob das Torfschwein in wilder Form durch den Menschen aus Asien nach Europa gebracht und hier dann durch denselben in die eigentliche (zahme) Hausform übergeführt wurde, oder ob dasselbe in wildem Zustande ursprünglich in Europa existiert und hier gezähmt wurde, wie dies *Strobel* annimmt, lasse ich heute mit aller Bestimmheit wohl nicht entscheiden. Jedenfalls sprächen für die letztere Annahme die Funde diluvialer Reste in Frankreich (diese beschränken sich, wie bereits erwähnt, auf die im Pariser Quaternär von *Reboux* festgestellten), zu denen sich die durch ihn konstatierten diluvialen Reste von Zuzlawitz in Böhmen, aus der Gudenushöhle und Schusterlücke in Niederösterreich gesellen, die alle einer kleineren, schwächlicheren Susform angehören, und die er als Sus palustris (?) bezeichnete.

Eine andere Untersuchung (1) in größerem Maßstabe, die geeignet ist, Licht auf diese Frage zu werfen, wurde in jüngster Zeit zu Ende geführt an dem nördlichsten Punkte Mitteleuropas. Unter der Leitung von *Sophus Müller* und unter Assistenz weiterer Fachmänner (*Madsen* und *Neergaard* als Archäologen, *Petersen* und *Winge* als Zoologen, *Rostrup* als Botaniker und *Steenstrup* als Geologe) fand eine systematische Erforschung der als Kjökkenmöddinger bekannten Abfallhaufen statt. Es stellte sich hierbei heraus, daß diese nicht, wie man bisher annahm, gleichalterig sind, sondern an den acht Stellen, an welchen

Digitized by Google

in Jütland und Seeland gegraben wurde, gehörten fünf einer älteren Periode an, drei einer jüngeren, die bis in die Zeit der Dysse (Steinkammer mit einem Deckstein) und vielleicht bis an die Zeit der Ganggräber reicht. Die umfangreichsten Untersuchungen fanden bei Ertebölle (Limfjord) statt, wo in 216 Arbeitstagen auf einer Fläche von 314 qm die Abfallhaufen ausgehoben wurden. Dabei wurden 20300 Tierknochen, 5630 verkohlte Pflanzenreste und 8608 Artefakte zutage gefördert. Dieser Abfallhaufen gehört der älteren Periode an; er war früher viel näher der Meeresküste gelegen, so daß die Wogen zuweilen über ihn hinweggingen. Durch Hebung des Bodens hat sich die Situation verändert. Zahlreiche Feuerplätze mit Holzkohle beweisen, daß diese Stätte bewohnt war; ihre Besiedelung hat viele Jahrhunderte hindurch gedauert. Die weggeworfenen Muschelschalen wurden bestimmt als Ostrea edulis, Cardium edule, Mytilus edulis, Littorina littorea, Nassa reticulata und verschiedene Tapesarten. Die jetzt im Kattegat häufige Mya arenaria fehlt. Die vorgenannte Molluskenfauna weist darauf hin, daß der Salzgehalt des Meeres in jener Zeit größer war als gegenwärtig. — Die Kohlenreste rühren namentlich von der Eiche und den sie in der Regel begleitenden Bäumen her; die Buche war noch nicht aufgetreten.

Unter den Resten von Säugetieren fand *Winge* zweimal solche des Cervus alces L., der damals schon selten gewesen sein muß; außerdem ist Sus scrofa ferus L., Cervus capreolus L., Cervus elaphus L., Canis vulpes L., Felis catus L. vertreten. Von Haustieren konnte nur Canis familiaris, der aber auch zur Nahrung diente, festgestellt werden. Fischreste fehlen, wohl durch die Anwesenheit des Hundes bedingt, der nichts davon übrig ließ.

Die Feuersteingeräte zeigen namentlich die für das Mesolithikum charakteristischen Formen. Besonderes Interesse widmete *Neergaard* den Horn- und Knochengeräten, die in einer so großen Menge vorliegen, daß es möglich ist, die Methode ihrer Anfertigung vom Anbeginn zu verfolgen. Tongefäße sind spärlich vorhanden, die Scherben dickwandig und ohne Ornamente. — In den weniger kompakten und mit Erde vermischten oberen Schichten fast aller älteren Abfallhaufen fanden sich einige Geräte von jüngerem Typus. Diese lockere Schichtung zeigten auch alle Kjökkenmöddinger der späteren Periode. In diesen sind die Tierreste nicht so zahlreich, und die Knochen von Jagdtieren treten zurück

Digitized by Google

gegenüber denjenigen der Haustiere. Es finden sich hier auch verkohlte Getreidekörner (Weizen und Gerste) und Abdrücke derselben in den Tongefäßen.

Die viel erörterte Frage, ob die Haustiere und geschliffenen Steingeräte mit neuen Einwanderern ins Land gekommen, wurde durch die Untersuchung nicht aufgeklärt. Einen Wechsel der Bevölkerung konnte man nicht feststellen, *Sophus Müller* hält es jedoch für wahrscheinlich, daß in anderen Teilen des Landes neue Einwanderer erschienen sind und mit diesen neue Kulturelemente, die alsdann nach und nach von der älteren Bevölkerung übernommen wurden.

Was insbesondere die Haustiere anbetrifft, so ist der Hund zahlreich durch Canis fam. palustris Rütim. (auch von kleinerem Wuchs) und durch eine sich dem Canis fam. matris optimae Jeitteles nähernde Form vertreten. Auch liegen Kreuzungen beider vor. Die Reste des gezähmten Schweines weisen auf eine einheitliche Rasse hin, die mit Sus palustris Rütim. übereinstimmt. In der Größe nähert sich dieses dem Wildschwein und sticht bedeutend von dem kleinwüchsigen Schwein der Eisenzeit und des Mittelalters ab. Außerdem ist Ovis aries palustris Rütim. und Bos taurus brachyceros vorhanden. — Hund und Schaf sind nach Ansicht der Verfasser sicher eingeführt aus südlichen Gegenden, da ihre wild lebenden Vorfahren niemals Dänemark bewohnt haben. Was das gezähmte Schwein und das Hausrind anbetrifft, so lasse sich nicht entscheiden, ob sie vom Wildschwein und Bos primigenius abstammen, oder ob sie ebenfalls eingeführt sind. Sehr wahrscheinlich sei letzteres der Fall, da sie plötzlich auftreten, mit einem sich scharf von den Wildformen unterscheidenden Gepräge.

Hiernach wird es uns schwer, selbst wenn wir dem Einflusse der Domestikation und der Verkümmerung auf das Skelett in weitgehendstem Maße Rechnung tragen, uns der *Nehring'schen* Auffassung hinsichtlich der Beziehung des Torfschweines zum europäischen Wildschweine anzuschließen. Dort auf dem nördlichsten, in das Meer sich erstreckenden Zipfel des norddeutschen Flachlandes und den sich östlich anschließenden Inseln hätte man die verschiedenen Domestikationsstufen von Sus scrofa dom. antreffen müssen.[1]) Anstatt dessen tritt ganz unvermittelt eine ein-

[1]) Diese fehlen auch an einem sehr sorgfältig von *C. Struckmann* beobachteten Fundorte des norddeutschen Flachlandes, nämlich im Schlamme des Dümmer-

Digitized by Google

heitliche Kulturrasse auf, die mit Sus palustris Rütim. übereinstimmt. Der Vorgang der Zähmung des Schweines hat sich also schwerlich zuerst im Bereiche des norddeutschen Flachlandes abgespielt. Die Beziehungen zwischen seiner Bevölkerung und derjenigen der Cimbrischen Halbinsel während der jüngeren Steinzeit sind nämlich, wie die geographische Lage dies erwarten läßt, und wie auch die anderweitigen Kulturprodukte es bestätigen, sehr intime gewesen, so daß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß damals ein Austausch von Haustieren hätte stattfinden müssen.

Es sind uns keine Fundorte zwischen dem norddeutschen Flachlande und den Alpen bekannt geworden, die so weit zurückgehende und während so langer Zeit kontinuierlich abgelagerte Kulturreste aufzuweisen hätten, wie die Kjökkenmöddinger und die Pfahlbauten. Die meisten in Mitteleuropa gemachten Funde aus der jüngeren Steinzeit zeigen eine ziemlich vorgeschrittene Kultur, die in der Regel ganz unvermittelt auftritt. Die Menschen hatten hier einen weiten Spielraum in der Auswahl der Stellen, welche sie besiedeln wollten, und wenn auch gewisse günstig gelegene Plätze durch alle Perioden hindurch bevorzugt waren, so drängte sich doch die Bevölkerung nicht so eng zusammen, wie an der Küste Jütlands und der dänischen Inseln, oder an den Ufern der Schweizer Seen. So kommt es, daß man in den steinzeitlichen Niederlassungen, wie z. B. am Mittelrhein, meist nur Kulturreste antrifft, welche einem bestimmten, verhältnismäßig kurzen Zeitabschnitt des Neolithikum angehören. Häufig sind es sogar nur einzelne Wohngruben, die vorübergehend besiedelt waren. Solche Funde können uns über den Gang der Domestikation nur spärliche Auskunft geben. Wir müssen die Resultate vieler solcher Funde aus einem Bezirke zusammenstellen, um einen Überblick zu gewinnen, der aber niemals die Sicherheit gewährt, welche uns das Profil kontinuierlich während längerer Zeiträume abgelagerter Kulturschichten bietet.

---

sees in der Provinz Hannover (Festschr. z. 100jähr. Bestehen der naturhist. Ges. Hannover 1897, S. 130—149). Neben wild lebenden Tieren wurde hier Bos taurus primigenius, Bos brachyceros, aber kein Hausschwein gefunden; nur das Wildschwein ist vertreten. Nach dem Verfasser hat man es hier vermutlich mit einer Ansiedelung aus der Pfahlbauzeit zu tun. Auch fand sich ein menschlicher Kiefer. Die wenigen Artefakte gehören sehr verschiedenen Zeiten an.

Digitized by Google

Reste von Sus liegen in größerer Menge aus den neolithischen Fundstellen von Neuenheim und Unter-Grombach vor. Vom Kopfskelett sind vorzugsweise Fragmente des Unterkiefers erhalten, wie dies *Rütimeyer* auch aus den Pfahlbauten berichtet.

Abbildungen der besterhaltenen Unterkiefer geben wir in Fig. 4 u. 5. Folgende Maße ließen sich an diesen und einem dritten Präparate von Neuenheim, sowie an zweien von Unter-Grombach noch feststellen. Daneben führen wir einige von anderen Autoren mitgeteilten Maße zum Vergleiche an:

	Neuenheim 1. Torfschwein.	Lattrigen. Torfschwein nach *Studer*.	Neuenheim 2. Hausschwein.	Neuenheim 3. Hausschwein × Wildschwein.	Bern. Hausschwein, *Studer*.	Mörigen. Hausschwein, *Studer*.	Rezentes Wildschwein (Heidb. Zoolog. Instit.).	Unter-Grombach 1. Torfschwein.	Unter-Grombach 2. Torfschwein.
Länge des horizontalen Astes einschließlich M3	172	174	184	207	180	182	204	—	—
Quere Distanz zwischen den Außenrändern der Caninalveolen	—	—	52	—	50	47	68	—	—
Vertikalhöhe des horizontalen Astes unter Pm3*) . . .	39,5	—	47	49	45	37	57	37,5	39
Vertikalhöhe des horizontalen Astes unter M3	40,5	—	46	46,5	42	—	44,5	37	375
Länge der 3 Molaren . . .	69	68	67	82	72	73	77,5	69	66
„ von M3	36	35	34	39	35	38	39	36	32
„ der drei ersten Pm .	36,5	35	40,5	41	36	36	35	37	—
Distanz zwischen Pm 3 u. 4 .	15	—	25	21	15	13	20	13,5	—
Durchmesser der Caninalveole	13	13	14,5	17,5	13	16	27	—	—
Distanz des vorderen Randes der Caninalveole bis zur Spitze der Symphyse . .	ca. 32	32	35	40	38	34	39	—	—
Länge der Symphyse vom Winkel bis zu den Incisivalveolen	ca. 69 geschätzt.	72	80	86	71	78	94	—	—

*) Von hinten nach vorn gezählt.

Danach müssen wir Neuenheim 1 (Fig. 5) dem Sus palustris Rütim. zuweisen. Die Maße sind ganz ähnlich denjenigen eines Torfschweines von Lattrigen, wie sich denn auch die von *Rütimeyer* festgestellten charakteristischen Merkmale, insoweit dies der Erhaltungszustand unseres Objekts festzustellen gestattet, zu erkennen geben. Insbesondere sind die geringe Längenausdehnung des Horizontalastes, die Niedrigkeit desselben, die kurze

Digitized by Google

Kinnsymphyse und die kleinen Dimensionen des Incisivteiles bemerkenswert. Die Prämolaren sind kurz zusammengedrückt, dahingegen die Molaren stark entwickelt, und steht M. 3 wenig demjenigen des rezenten Wildschweines nach. Das Gepräge der Zähne ist kräftig und wenig kompliziert, der Schmelzüberzug derselben massiv, warzen- und faltenlos. Dies lassen selbst die Kieferfragmente der jungen Tiere erkennen. Die Zähne des abgebildeten Exemplars sind in der Usur weit vorgeschritten. Die Hälfte der vorhandenen 30 Unterkiefer- und 6 Oberkieferfragmente von Neuenheim scheint uns diesem Typus anzugehören. Die meisten sind aber zu fragmentarisch, teils infolge des jugendlichen Alters, teils auch wohl infolge des zarten Baues, so daß eine Messung nicht mehr ausführbar ist.

Sus scrofa domesticus teilen wir diejenigen Reste zu, welche dem Typus des in Fig. 4 abgebildeten Unterkiefers (Neuenheim 2) entsprechen. Die größere Länge der Symphyse, der stumpfere Winkel, den die Mittellängsachse derselben zur Richtung des horizontalen Astes bildet, und der viel kräftigere Bau des Körpers, der auch in den mitgeteilten Zahlen der Vertikalhöhe der Lade zum Ausdruck kommt, während die Abbildung dies wegen der verschiedenen Orientierung der beiden Objekte nicht genügend erkennen läßt, ermöglichen uns, es von dem numerisch etwa gleich stark vertretenen Torfschwein wohl zu unterscheiden. Bemerkenswert ist die bedeutende Distanz zwischen Pm. 3 und 4 (25mm) bei dem Neuenheimer Hausschwein, die beträchtlich das von *Studer* mitgeteilte Maß, betreffend den Unterkiefer eines Berner Hausschweines und zweier aus dem bronzezeitlichen Pfahlbau Mörigen, übertrifft. Bei den uns hier zur Verfügung stehenden Unterkiefern des europäischen Wildschweines beträgt der Zwischenraum nur 20 mm. — Der Unterkiefer Neuenheim 3 übertrifft in einigen Maßen sogar die Dimensionen des letzteren; insbesondere ist die Unterkieferlänge sehr beträchtlich, ebenso die Länge der drei Molaren, in anderer Beziehung bleiben die Zahlen aber ziemlich weit hinter den am Wildschweinkiefer gemessenen zurück. Allem Anscheine nach liegt hier eine Kreuzung zwischen Sus scrofa domesticus und ferus vor. Von letzterem rühren offenbar auch eine Anzahl lose aufgefundener Incisiven her, desgleichen zwei Astragali von besonders großen Dimensionen. — Die übrigen noch erhaltenen Skelettteile vom Schweine, darunter zwei Wirbel und von den Schulterglied-

Digitized by Google

maßen: 7 Scapulae, 2 distale Enden vom Humerus, 1 Ulnafragment, 1 Metacarpus und 1 Phal., sowie drei Beckenfragmente und ein Metatarsus, gehören teils dem Torfschweine, teils dem Hausschweine an.

Von Unter-Grombach sind etwa 36 Knochenrelikte des Schweines vorhanden, darunter die Hälfte Kieferfragmente, die, wie die in obiger Tabelle angeführten, meist typischen Palustrischarakter aufweisen; bei den übrigen Skelettresten, die sich gleichmäßig auf Schulter- und Beckengliedmaßen verteilen, sind aber auch stärkere Extremitätenknochen (u. a. 2 Humeri) vorhanden, die hinter denen des Hausschweines nicht zurückstehen. Auf das Wildschwein weisen nur zwei Oberkieferfragmente mit kräftigen Incisiven hin. — Jedenfalls ist die Seltenheit von Sus scrofa ferus bemerkenswert. Es ist hier ebensowenig wie in den neolithischen Wohngruben von Neuenheim die von anderen Autoren angenommene Häufigkeit des Schwarzwildes zu beobachten.

Aus der Umgegend von Worms bezw. aus Rheinhessen hatten wir bereits früher Gelegenheit, in einer neolithischen Trichtergrube bei Schwabsburg Knochenrelikte des Torfschweines festzustellen (113). Unter den neuerdings unter Leitung des Herrn Sanitätsrat Dr. *Köhl* in Worms ausgegrabenen und vom Altertumsverein dieser Stadt uns freundlichst zur Verfügung gestellten Tierresten konnten wir Sus palustris Rütim. auch in den neolithischen Wohngruben von Monsheim und Flomborn konstatieren. Von letzterem Fundorte liegt der Unterkiefer eines jugendlichen Individuums vor, der ungewöhnlich grazile Verhältnisse aufweist.

Von **Cervicorniern** ist im Neolithikum am Mittelrhein **Cervus elaphus L.** und **Cervus capreolus L.** vertreten.

Was zunächst den **Edelhirsch (Cervus elaphus)** anbetrifft, so hat derselbe, ebenso wie der Wapiti (C. canadensis), zahlreiche Überreste im Diluvium von Nordamerika, Sibirien und Europa hinterlassen. Am Schweizersbild ist Cervus elaphus in der unmittelbar über dem Diluvium liegenden unteren Nagetierschicht nicht vertreten. Nur Reste des Renntieres fanden sich, die zum Teil deutlich Schlagspuren aufweisen. Erst in der darauffolgenden jüngeren gelben Kulturschicht erscheint auch der Edelhirsch. Namentlich zahlreiche Backenzähne des Ober- und Unterkiefers, Geweihteile, sodann auch Extremitätenknochen wurden aufgefun-

Digitized by Google

den. Weit häufiger ist aber noch das Renntier in dieser paläolithischen Kulturperiode. Aus seinen Stangen und seinen langen Knochen sind die meisten Geräte gefertigt. Der Umstand, daß sehr viele jugendliche Individuen vertreten sind, läßt *Studer* die Vermutung aussprechen, daß das Ren vielleicht schon als halbes Haustier gehalten wurde, wie noch jetzt bei Lappen, Samojeden und Tschuden. In der neolithischen Kulturschicht sind Renntierreste unter Umständen gefunden, die erkennen lassen, daß solche durch das Aufwerfen der Erde bei der Herstellung der neolithischen Gräber in die höhere Schicht gelangten. Der Edelhirsch wurde nun das wichtigste Jagdtier und bot dem Menschen Ersatz für das Ren. Zahlreiche Geweihstücke, teils ausgesägt, teils zerschlagen, und andere, meist bearbeitete, Skeletteile weisen auf stattliche Exemplare hin, die den in den Pfahlbauten aufgefundenen nicht nachstehen. In diesen übertrifft nach *Rütimeyer* der Hirsch zur neolithischen Zeit jedes andere Tier an Reichtum der Vertretung, während er zur Bronzezeit an Zahl abnimmt. — Auch in den neolithischen Niederlassungen am Mittelrhein finden sich Reste des Edelhirsches häufig vor, und zwar hauptsächlich Geweihteile, die zu Geräten mannigfacher Art verwendet wurden. Es sind meist die Endsprossen, deren Spitzen eine Glättung und zum Teil auch Abstumpfung aufweisen. Solche Instrumente konnten Verwendung finden beim Abhäuten der Tiere, Öffnen der Fische usw. Einige Stücke zeigen eine senkrechte, kreisrunde Durchbohrung bis zu 16 mm Durchmesser. Ähnliche Geräte aus Hirschhorngeweih finden sich auch in den Pfahlbauten der Schweiz. Man nimmt an, daß sie beim Hackbau des Ackers verwendet wurden, indem man einen Stiel durch das Loch steckte.

Von Neuenheim liegen außer vereinzelten Skeletteilen des Edelhirsches etwa 50 Geweihteile vor, die zum großen Teile eine Bearbeitung aufweisen; ebenso ist Cervus elaphus unter den Knochenrelikten von Unter-Grombach reichlich vertreten. Es befinden sich darunter stattliche Exemplare, deren Geweihstangen dicht über dem Rosenstock mehr als 70 mm Durchmesser aufweisen. Cervus elaphus der neolithischen Zeit stimmt mit dem recenten so vollständig überein, daß eine eingehende Beschreibung des osteologischen Materials nicht erforderlich ist.

Reste des **Cervus capreolus** kommen, jedoch nicht zahlreich, im Diluvium von Mittel- und Nordasien, sowie in Europa vor.

Digitized by Google

In den von *Nehring* (68) beschriebenen 24 mitteleuropäischen Quartärfaunen ist das Reh zuverlässig nur an drei Fundstellen festgestellt. Im Paläolithikum vom Schweizersbild ist es in der sogenannten gelben Kulturschicht durch wenige Skelettfragmente vertreten, wohingegen es in der grauen (neolithischen) Kulturschicht häufiger ist. Unter den Knochenresten aus der Thaynger Höhle fehlt es gänzlich. Bemerkenswert ist, daß in den Höhlen am Isteiner Klotz im südlichen Baden, die der Übergangszeit vom Paläolithikum zum Neolithikum anzugehören scheinen, eine größere an das sibirische Reh erinnernde Form auftritt, das *Mieg* und *Stehlin* (62) als C. capreolus var. cfr. pygargus bezeichnen. — In den neolithischen Pfahlbauten der Schweiz ist Cervus capreolus häufig, wohingegen es in den bronzezeitlichen Seeansiedlungen fehlt.

In den neolithischen Niederlassungen am Mittelrhein sind Reste des Rehes sehr selten. So wurden in Neuenheim nur drei Bruchstücke einer Geweihstange, oder wie es bei den Jägern heißt des „Gehörns", nebst einigen Knochenrelikten aufgefunden, die ebensowenig, wie das von Unter-Grombach spärlich vorliegende osteologische Material des Rehes etwas Bemerkenswertes bieten.

Von **Cavicorniern** sind im Neolithikum am Mittelrhein die **Ovinen** durch **Ovis aries L.** und **Capra hircus L.**, die **Bovinen** durch **Bison europaeus Ow., Bos primigenius Boj.** und die **domestizierten Rinder** vertreten.

Wir wollen zunächst die **Ovinen** betrachten:

Die ältesten fossilen Vertreter der Cavicornier stammen aus dem Miozän Südindiens und Europas. Es sind noch an Hirsche erinnernde Antilopenformen, wie sie u. a. aus dem mittleren Miozän Frankreichs und aus der Molasse der Schweiz bekannt geworden sind. Erst im Pliozän treten außer den sich immer reicher entfaltenden Antilopen Ovinen und Bovinen auf. Da Skeletteile von Schaf, Ziege und Steinbock schwer zu unterscheiden sind[1]), zumal, wenn sie so fragmentarisch vorliegen, wie dies

[1]) Brauchbare Unterscheidungsmerkmale, die von *Dürst* und *Gaillard* (21) an vielen 100 Schaf- und Ziegenschädeln kontrolliert wurden, gibt nach *Cornevin* u. *Lesbre* (12) außer der Insertion, Form, Richtung und Struktur der Hörner namentlich auch der Verlauf der Hinterhaupts-Scheitelbeinnaht und der Scheitelbeinstirnnaht. Während erstere beim Schafe fast geradelinig ist, bildet sie bei

Digitized by Google

aus Knochenbreccien und Höhlen meist der Fall ist, so sind viele Bestimmungen mit Vorbehalt aufzunehmen. Während *Zittel* (166) zahlreiche Funde von Capra Ibex L. aus dem europäischen Diluvium anerkennt (darunter solche aus Knochenhöhlen und Torfmooren der Schweiz, Süddeutschlands, Englands, Böhmens und Ungarns; ferner Ibex Cebenarum Gerv., Ibex pyrenaic. Schimp. und Ibex Corsic. F. Major aus Höhlen und Knochenbreccien des Mittelmeeres), steht er den in der älteren Literatur zitierten Resten von eigentlichen Schafen und Ziegen sehr skeptisch gegenüber.

Es sind aber in neuerer Zeit Funde diluvialer Reste von Ovis Lin. und Capra s. str. bekannt geworden, deren Bestimmung durchaus Vertrauen verdient. So hat *Nehring* aus der Certova dira-Höhle in Mähren außer Ibex fossilis auch Ovis argaloides Nehr. festgestellt (Neues Jahrb. f. Min., 1891, II. 116). Dieser Forscher berichtet auch, daß Ovis antiqua Pommerol aus dem Diluvium von Pont-du-Château, Puy de Dôme (Pommerol, Association française pour l'avancement des sciences 1879, S. 600 und 1882 S. 525), dem tibetanischen Ovis Polii nahesteht.

Ferner erkannte *Woldrich* (159) unter der diluvialen Fauna von Zuzlawitz bei Winterberg im Böhmerwalde fossile Knochenreste von zwei in ihrer Größe sehr verschiedenen Formen des Schafes: eines von dem Wuchse des Ovis aries und eine kleinere Form. Von beiden liegen Reste alter und junger Tiere vor, so daß die Bestimmung als gesichert gelten kann. Einen etwa 90 mm langen, an der Spitze abgebrochenen, an der Basis im Querschnitt 26 mm langen und 10 mm breiten, weiter oben mehr rundlichen Stirnzapfen aus derselben Fundstelle beschreibt dieser Forscher als Capra L. (?), wozu auch eine Skapula und einige Phalangen einer kleinen jungen Ziege, die von der oben beschriebenen Ovisform abweicht, recht gut passen würden. Dieser Stirnzapfen zeigte ebenso wie ein Rentiergeweih und zwei Pferdezähne aus der Diluvialschicht von Zuzlawitz Spuren der Bearbeitung durch den Menschen. — Auch aus anderen Fundorten der österreichischen Monarchie hat *Woldrich* echt diluviale Ziegenreste festgestellt und u. a. unter der Bezeichnung Capra aegagrus L. (?) aus dem Löß von Willendorf, aus der Gudenushöhle,

der Ziege einen Winkel, dessen Scheitel sich zwischen die Ossa parietalia einschiebt, die Sutura parieto frontalis verläuft bei der Ziege dagegen geradlinig und bildet bei dem Schafe einen mit dem Scheitel zwischen die Frontalia eindringenden Winkel.

Digitized by Google

Eichmeierhöhle und Schusterlücke Niederösterreichs bekannt gegeben. Er schließt daraus, daß die Ziegen der Schweizer Pfahlbauten mit den aegagrusförmigen Hörnern, die er auch aus dem Pfahlbaue von Ripac beschreibt (163), ihre Stammväter im mitteleuropäischen Diluvium besitzen. Dasselbe vermutet genannter Forscher von dem kleinen, zierlichen Schafe der Pfahlbauten, da er außer dem oben genannten von Zuzlawitz noch aus anderen diluvialen Fundorten Böhmens, Mährens und Niederösterreichs Reste einer sehr kleinen Ovisform nachgewiesen und als Ovis argaloides Nehring (?) und Ovis aries L. (?) beschrieben hat.

Schließlich sei noch ein Fund erwähnt, der dem Pfahlbaugebiete und den neolithischen Fundstätten am Mittelrhein räumlich nahe liegt: Es ist dies das Schweizersbild bei Schaffhausen, wo *Studer* (136) aus der gelben paläolithischen (diluvialen) Kulturschicht außer Capra ibex L. eine kleine Art Ovis feststellen konnte (Unterkieferfragment mit Pm. 1 u. M. 1 u. 2, ein distales Metacarpalende, ein Astragalus und die distale Hälfte des Humerus). Die Knochen deuten auf eine kleine Form, die aber das Torfschaf um einiges übertrifft. Die Zähne sind auffallend schmal und die Zahnsäulen hoch. Sie zeigen mit Ovis palustris verglichen folgende Dimensionen:

	Schweizersbild.	Pfahlbauten.
Länge von M 2	15	14
Breite von M 2	8	7
Länge von M 1	14	12
Breite von M 1	8	7
Länge von Pm 1	9	9
Breite von Pm 1	6	6
Querdurchmesser der distalen Metacarpalepiphyse	23	—
Querdurchmesser der distalen Humerusgelenkrolle	39,5	—
Größte Länge des Astragalus . .	29,5	—
Breite des Astragalus	19	—

Auffallend ist jedenfalls für das mitteleuropäische Diluvium die Spärlichkeit der Reste von Ovinen, welche für die Herleitung der domestizierten Schafe und Ziegen in Betracht kommen.

Von beiden finden sich die ersten Spuren in den ältesten Pfahlbauten der Schweiz. Während in dem frühneolithischen Pfahlbau Moosseedorf die Ziege das Schaf an Menge überwiegt,

Digitized by Google

kommen in dem gleichalterigen Pfahlbau von Schaffis am Bieler See beide Tiere in gleichem Verhältnis vor. In den spätneolithischen Pfahlbauten der Westschweiz tritt die Ziege schon zurück, und das Schaf ist nun doppelt so stark vertreten. Auch in der von *Woldrich* untersuchten Fauna des Pfahlbaues von Ripac in Bosnien, dessen Beginn gegen das Ende des Neolithikum fällt und der noch während der Metallzeit fortbestand, überwiegen die Reste des Schafes ebenfalls diejenigen der Ziege.

Wir wollen zunächst die Schafe näher ins Auge fassen und beginnen mit der zuerst auftretenden von *Rütimeyer* (91) **Ovis aries palustris** benannten Form. Der genannte Forscher gibt in seiner Fauna der Pfahlbauten eine genaue Charakteristik des Torfschafes, das von geringer Größe war, sehr dünne, schlanke und ziemlich hohe Extremitäten besaß und kurze, aufrechtstehende, schwach nach außen gekrümmte, seitlich zusammengedrückte ziegenähnliche Hörner besaß. *Studer* beschrieb sodann dasselbe aus den Pfahlbauten des Bieler Sees, wo einige ganze Stirnbeine mit Hornzapfen gefunden wurden. Der größte derselben mißt längs der Krümmung 125 mm; der größte Durchmesser der Basis beträgt 41 mm und die Sehne der Krümmung 100 mm. Die Extremitätenknochen weisen äußerst grazile Verhältnisse auf, wie aus folgenden Maßen hervorgeht: Metatarsus 135—140 mm, Diaphyse desselben in der Mitte 10—11 mm, Metacarpus 117 mm, Diaphyse desselben 10 mm, Länge des Radius 155 mm. In den spätneolithischen Pfahlbauten am Bieler See (Lattrigen und Lüscherz) stellen sich kräftigere Tiere ein. — *G. Glur* (38) stand ein besonders gut erhaltener Schädel des Torfschafes aus dem spätneolithischen Pfahlbau Font am Neuenburger See zur Verfügung, von dem sich eine gute Abbildung in seinen Beiträgen zur Fauna der Schweizerischen Pfahlbauten findet. Er vergleicht diesen mit Schädeln der Schafe aus dem Nalpser Tal (Graubünden), auf die bereits *Rütimeyer* die Aufmerksamkeit gelenkt und verwandte Beziehungen derselben zu dem Torfschafe festgestellt hatte. *Glur* kommt dabei zu dem Ergebnisse, daß in den Nalpser Schafen tatsächlich Deszendenten des Torfschafes vorliegen, die im Laufe der Zeit durch Mischung mit anderen Rassen indes Veränderungen erlitten haben. Diese bestehen u. a. darin, daß das Nalpser Schaf gewölbte Stirnbeine mit einer sanften Konkavität gegen die Nasalia hat, während das Torfschaf eine vollständig flache Stirn aufweist. Ferner bildet bei dem Schädel von Font die vordere Stirnfläche

Digitized by Google

mit dem Hinterhaupte (Stirnbeinknickung) einen Winkel von annähernd 98°, was für alle Torfschafschädel mehr oder weniger genau zutrifft. Hierin weicht der Nalpser ab: Die Knickung ist viel weniger scharf; es kommt zu keiner rechten Stirnwulstbildung. — Auch hinsichtlich der Hörner konnte *Glur* einen genauen Vergleich anstellen. Danach trug das Torfschaf namentlich in der spätneolithischen Zeit größere und schwerere Hörner, als sie bei den Nalpser Schafen vorkommen. Der Hornzapfenumfang beträgt bei dem Schädel von Font 95 mm, während er bei den zwei Nalpsern nur 75 mm aufweist. Der Orbitalrand ragt bei dem Schädel von Font, sowie bei dem Nalpser, weit über die Augenhöhlen vor, einen großen, ungemein stark vorstehenden Ring um dieselben bildend. Der Durchmesser ist bei beiden in der Breite und Höhe ziemlich gleich groß, so daß eine kreisrunde Höhlung entsteht. Die Tränengruben sind, was namentlich an anderen vorhandenen Schädelfragmenten des Torfschafschädels aus den Pfahlbauten der Westschweiz zuverlässig festgestellt werden konnte, tief und scharf von der Umgebung abgesetzt. Hierin stimmen die Nalpser volständig mit dem Torfschaf überein. Bemerkenswert ist ferner bei diesem, daß das Gesicht im Verhältnis zum Schädel sehr lang ist, welcher Umstand dem Tiere eine hirschartige Physiognomie verliehen haben muß.

Was die Abstammung des Torfschafes anbelangt, so lassen sich bei dem lückenhaften osteologischen Material aus der Übergangszeit vom Paläolithikum zum Neolithikum nur Vermutungen darüber aufstellen, woher der Mensch der letztgenannten Periode in Mitteleuropa dieses überaus nützliche Haustier erhielt. *Rütimeyer* weist auf das in Höhlen Südfrankreichs vorgefundene Ovis primaeva Gerv. hin. Allein die Bestimmung desselben erscheint doch in Anbetracht des *Gervais* vorgelegenen fragmentarischen Materials sehr unsicher. Nach *Ch. Keller* handelt es sich wahrscheinlich nur um Mufflonreste. Auch das cyprische Wildschaf (Ovis ophion) möchte dieser Forscher als Aszendenten des Torfschafes ablehnen, da, wie er zutreffend bemerkt, diese Lokalform der Mufflons nur kurzschwänzige Rassen liefern konnte, während die Nalpser Schafe, mit denen das Torfschaf in Verbindung gebracht wird, langschwänzig sind. In Ermanglung eines genügenden paläontologischen Materials müssen wir uns nach anderen Quellen umsehen, um Licht über die Frage der Herkunft unserer Haustiere zu verbreiten. Da ist es nun die im zweiten Jahrtausend

Digitized by Google

vor Christus an den Küsten und auf den Inseln des Ägäischen Meeres blühende mykenische Kultur, welche uns durch Darstellungen von Tieren wertvolle Winke in der genannten Frage an die Hand gibt. Insbesondere sind die unter dem Namen „Inselsteine" hauptsächlich durch *Arthur Evans* bekannt gewordenen geschnittenen Steine reich an charakteristischen Tierbildern. *Ch. Keller* weist unter diesen auf einen Intaglio aus einem mykenischen Grabe von Vaphio auf der Peloponnesischen Halbinsel hin, der vier Köpfe ziegenhörniger Schafe zeigt, sowie auf ein Elfenbeinkästchen aus dem Kuppelgrabe von Menidi in Attika, auf dem übereinander ringsherum zwei Reihen von kleinen ziegenhörnigen Schafen in Relief ausgearbeitet sind.[1]) Es ist nicht zu verkennen, daß diese Darstellungen, und besonders die letztere, auf welcher die Schafe ohne Ramsnase mit langem Schwanze erscheinen, eine Ähnlichkeit mit dem Bündnerschafe und dem Torfschafe erkennen lassen. Die alte Inselkultur des griechischen Archipels, meint *Keller*, hat das letztere dann nach Europa gebracht. Dieser Forscher glaubt den Ursprung des Torfschafes weiter nach Nordafrika, bezw. Ägypten verfolgen zu können, mit welchem Lande, wie die Ausgrabungen zu Kahun gezeigt und die Untersuchungen *Arthur Evans* auf Kreta bestätigt haben, der ägäische Kulturkreis rege Beziehungen unterhielt, und leitet dasselbe von Ovis tragelaphus Desm., dem wilden Mähnenschaf Afrikas, ab, wobei er die osteologischen Abweichungen (namentlich fehlen dem Mähnenschaf die Tränengruben) durch Kreuzungen zu erklären sucht, welche das Tier auf der weiten Wanderung nach dem Norden erfuhr.

Allein *J. U. Dürst* (21) und *C. Gaillard* kommen gelegentlich ihrer Studien über die Geschichte des ägyptischen Hausschafes, worin sie auch das Mähnenschaf auf Grund eines umfangreichen Materials, darunter sieben Schädel des altägyptischen (mumifizierten) Mähnenschafes — Ammotragus tragelaphus Gray — besprechen, zu dem Ergebnisse, daß sich dieses in osteologischen, morphologischen und physiologischen Charakteren vom altägyptischen Hausschafe und dessen Verwandten durchaus unterscheidet, und es daher unwahrscheinlich ist, daß eine dieser Rassen, oder irgend ein anderes zahmes Hausschaf von dieser Wildform abstammt. Das altägyptische Hausschaf finden sie

[1]) Abgebildet bei *Perrot* et *Chipiez*, L'histoire de l'antiquité VI. La Grèce primitive, L'art mycénien, Paris 1894. Fig. 406, 407 und 426[19].

Digitized by Google

osteologisch übereinstimmend mit Repräsentanten der Spezies Ovis longipes Fitz, von dem es sich jedoch durch einige wichtige Charaktere unterscheidet, weshalb sie den Namen Ovis longipes paläoägypticus wählen. Diesem stehe das zentralasiatische Wildschaf Ovis Vignei Blyth in Körpergestalt und osteologischen Charakteren sehr nahe. Das altägyptische Hausschaf sei wahrscheinlich zusammen mit dem kurzhörnigen Rinde, dessen Reste sich ebenfalls in den Abfallhaufen von Toukh vorfanden, aus Asien eingeführt. Man kann hieraus ersehen, wie außerordentlich weit zurück die Domestikation dieses nützlichen Tieres im Orient datiert.

In der Abhandlung über das Paläoägypticusschaf weisen *Dürst* (21) und *Gaillard* u. a. auch nach, daß das vierhörnige Bild des Widders von Mendes nicht der Phantasie entsprungen ist, sondern eine reale Unterlage hatte. Die Vierhörnigkeit sei sehr alt. *Oppian* erwähne vierhörnige Schafe auf Kreta. Vierhörnige Schafschädel finden sich in den jüngeren Pfahlbauten von England und Irland. Diese Erscheinung trete auch auf bei zentralafrikanischen Schafen, wie das im Berliner Zoologischen Garten vorhandene typisch langbeinige Weddahnschaf zeige. Tunis und Algier sei besonders reich an Herden vierhörniger Schafe, die sogar öfters bis auf den Pariser Markt gelangen. Aber auch auf den britischen Inseln werden Herden von vierhörnigen Schafen gehalten. Darunter interessieren uns hier besonders diejenigen der Hebriden, welche nach den von genannten Forschern an einer großen Anzahl von Individuen vorgenommenen Untersuchungen mit Ovis palustris Rütim. identisch sind. „Diese Schafe sind klein, dunkel, rötlich oder schwarz gefärbt, das Vließ schwarz oder weiß, je nachdem mit braunen oder schwarzen Flecken. Die Wolle ist ganz geringwertig, ziegenartig. Die Hörner, sofern sie nicht vierteilig sind, sind klein und ziegenartig hoch über der Stirn nach hinten und seitwärts gebogen. Beim Widder, wenn dieser zweihörnig, sind sie oft etwas stärker entwickelt und beschreiben eine größere Kurve. Das Schaf der kleinen Felseninsel Soa bei St. Kilda in den äußeren Hebriden entspricht wohl dem primitivsten Typus des Torfschafes, wie wir ihm in dem Lea Alluvium um London so häufig fossil begegnen."

Daß auch das domestizierte Torfschaf im nördlichen Europa sehr früh erschien, ergibt sich aus den von uns bereits erwähnten Untersuchungen der Affaldsdynger (1), wo die Ziege fehlt. Neben

Digitized by Google

Ovis palustris Rütim. treten hier Bos taurus brachyceros, Sus palustris und Canis familiaris auf. Da dies plötzlich und ganz unvermittelt geschieht, so glauben die dänischen Forscher eine Einführung dieser Haustiere aus südlicheren Gegenden annehmen zu dürfen.

Ovis aries Studeri n. subsp.

Eine zweite Form des Hausschafes mit großen, stark nach auswärts und hinten, mit der Spitze nach unten und etwas auswärts gekrümmten Hornzapfen beobachtete zuerst *Studer* (128, p. 89) unter den Knochenrelikten der spätneolithischen Pfahlbauten von Greng am Murtensee und Lattrigen am Bieler See. Er beschrieb drei Exemplare, von denen zwei das Stirnbein mit beiden Hornzapfen aufweisen. „Der Querschnitt der Basis stellt eine unregelmäßige, nach innen und hinten etwas abgeplattete Ellipse dar; dementsprechend ist die Vorder- und Unterfläche gleichmäßig gewölbt, die Innenfläche etwas abgeplattet. Erst gegen die Spitze plattet sich auch die Außenfläche etwas ab, so daß der Hornzapfen dort seitlich komprimiert erscheint." „Die Substanz der Hornkerne zeigt zahlreiche grubige Vertiefungen und große Ernährungslöcher." Inzwischen ist neues Material aus den spätneolithischen Pfahlbauten Lüscherz am Bieler See und Font am Neuenburger See hinzugekommen, welches nach *Glur* gestattet, eingehendere Angaben über den Hirnschädel zu machen.

Danach ist die Stirn breit und ganz schwach gewölbt. Die Stirnbeinknickung beträgt genau einen rechten Winkel. Rechts und links von der Sagittallinie befinden sich im Stirnbein zwei große Sinus frontales. Die Occipitalregion ist rauh und höckerig, mit sehr stark entwickeltem Hinterhauptswulst als Ansatzpunkt für die kräftige Nackenmuskulatur. Als Länge vom Stirn- bis Occipitalwulst können 86 mm, als Hinterhauptsbreite 57 mm angegeben werden. Man kann daraus auf ein Tier von bedeutender Größe schließen. Das Fragment von Font gewährt auch einen Einblick in die Struktur der Knochenzapfen, die im Innern ein großmaschiges Netzwerk von weiten Höhlungen und dünnen Lamellen zeigt. Es findet sich also nicht ein kontinuierlicher Hohlraum von der Basis bis zur Spitze, wie dies beim Mufflon der Fall ist. Dagegen fand *H. Krämer* (54) bei mehreren zu diesem Zwecke geöffneten Hornzapfen aus der Sammlung des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, daß hier die mannigfachsten Übergänge von dem einen

Digitized by Google

bis zum andern Extrem stattfinden. Danach erscheint uns immer noch die *Studer'sche* Annahme die plausibelste, die das großhörnige Schaf des Spätneolithikum mit dem sardinisch-korsischen Mufflon in Beziehung bringt, mit welchem Form und Richtung der Hörner übereinstimmen. Die große Analogie, die *Rütimeyer* zwischen dem großhörnigen Schafe der Pfahlbauten und dem großen spanischen Schafe beobachtete, läßt sich wohl hiermit vereinigen, da, worauf *Studer* hinweist, der Mufflon noch zur Zeit des Plinius sich wild in Spanien vorfand. Da Kreuzungen desselben mit dem Hausschaf, wie durch *J. Kühne* im Haustiergarten des landwirtschaftlichen Instituts in Halle nachgewiesen, leicht ausführbar sind, so darf man wohl annehmen, daß der Mufflon schon sehr früh hierzu verwendet wurde. Die Kreuzungsprodukte gelangten dann aus den Mittelmeerländern zu den Bewohnern der Pfahlbauten. Gestützt wird diese Theorie, wie *H. Krämer* ausführt, auch durch bildliche Darstellungen auf frühen etruskischen Kunstdenkmälern, auf welchen eine schwerhörnige, große Schafrasse von unverkennbarem Mufflontypus erscheint.

Die in der Bronzezeit auftretenden hornlosen Schafe stimmen, wie *Studer* nachgewiesen hat, mit den rezenten Schafen der mitteleuropäischen Niederungen auffällig überein. Die Annahme, daß die letzteren von dem bronzezeitlichen Schafe abstammen, wird auch durch die von *H. Krämer* untersuchten Knochenreste aus der römischen Kolonie Vindonissa in der Schweiz wahrscheinlich gemacht.

Nach Abschluß dieser Abhandlung kommt uns eine neue Publikation von *J. Ulrich Dürst* (26) „Über ein neues, prähistorisches Hausschaf «Ovis aries Studeri» und dessen Herkunft" zu, welche die von ihm also benannte Form an der Hand eines umfangreichen osteologischen Materials aus prähistorischer Zeit eingehend behandelt, und in welcher er zu dem Schlusse gelangt, daß es „eine völlig andere, neue Schafart ist, die uns mit dem Beginne der Kupferzeit (am Mittelrhein schon in der rein neolithischen Zeit. Anm. d. Verf.) entgegentritt, und die sich durchaus nicht durch Veränderungen der Lebensweise oder Haltung aus dem kleinen, schwachhörnigen, ziegenhaarigen Ovis aries palustris Rütimeyer herleiten läßt". Die Hauptmerkmale dieses Schafes gegenüber dem Torfschafe faßt *Dürst*, wie folgt, zusammen:

1. Bedeutendere Größe, plumpere, breitere Knochen.

2. Große, schwere Hörner und Zapfen. Erstere im Kreise gewunden, mit nur wenig auswärts gebogenen Spitzen.

Digitized by Google

3. Wolliges, ziemlich feingekräuseltes Haar, was sich aus einem (unserer Ansicht nach allerdings gewagten) Analogieschluß aus Hörnern und Hornzapfen auf die Behaarung ergibt.

Es ist begreiflich, daß bald nach der Einfuhr dieses großhörnigen Schafes Kreuzungen mit dem ziegenhörnigen Torfschaf auftreten, die *Dürst* auch regelmäßig unter den von ihm untersuchten prähistorischen Tierresten feststellte, welche beide Formen aufwiesen. Auch wir hatten Gelegenheit, ähnliches im mittelrheinischen Neolithikum zu beobachten. *Dürst* faßt demgemäß auch die von *Glur* aus den Pfahlbauten beschriebenen differenten Typen, wie z. B. das sogenannte größere Torfschaf, als Kreuzungsprodukte auf. — Was die Abstammung des Ovis aries Studeri anbelangt, so weist *Dürst* auf die außerordentliche Übereinstimmung des Hirnschädels dieses Tieres mit dem von *Plinius* „Umber" genannten Bastard von Mufflon und Schaf hin. Eine Mitwirkung des Ovis Musimon Goldfuß bei der Bildung des Ovis aries Studeri kann demnach nicht von der Hand gewiesen werden. Die Verbreitung des letzteren erfolgte in einer am Mittelrhein bis in das Neolithikum zurückreichenden Zeit von den Ländern des Mittelmeeres nach dem Norden.

Die von Neuenheim und Unter-Grombach vorliegenden Hornzapfen des Schafes zeigen zwei Typen, von denen der eine das ziegenhörnige Torfschaf, der andere die großhörnige Form, bezw. ein Kreuzungsprodukt zwischen Ovis aries pal. Rütim. und Ovis aries Studeri darstellt. Folgende Maße ließen sich nehmen:

	Torfschaf								Schafle *Studer*	Großhörnige Form, bezw. Kreuzung dieser mit dem Torfschaf							
	Neuenheim	Unter-Grombach				*Krämer*				Neuenheim			Unter-Grombach	Lattrigen *Studer*	Grung *Studer*	Läcberz *Dürst*	Font *Dürst*
	1	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.		2.	3.	4.	5.				
Umfang des Hornzapfens an der Basis	81	95	92,5	83	82	87	90	90	—	126	130	Basis	150	140	188	166	161
Größt. Durchmesser der Zapfenbasis	30	32,5	34	30	32	32	31	31	41	46	46,5	verletzt	54	53	55	54	56
Länged. Hornzapfen längs der oberen Kurvatur . .	—	82,5	—	über 60	—	98	105	143	125	130	ca. 125	162	Spitzen abgebrochen	220	260	155	
Länged. Sehne d. Krümmung	—	58	—	50	—	81	68	86	100	87	84	—		140	—	—	

Digitized by Google

Die Maße von Neuenheim 1 (Fig. 3) und Unter-Grombach 1—4 weisen auf eine verhältnismäßig kleine Rasse des Torfschafes hin, womit auch die vorhandenen Metacarpal- und Metatarsal-Epiphysen dieses Tieres übereinstimmen. — Die Hornzapfen Neuenheim 2 (Fig. 2) und 3 übertreffen die vorgenannten beträchtlich in den Dimensionen, bleiben aber ziemlich weit hinter den von *Studer* für das großhörnige Schaf der spätneolithischen Pfahlbauten mitgeteilten zurück. Da sie von nicht mehr ganz jungen Individuen herrühren, so dürfte es sich, worauf Herr *Dürst* uns freundlichst aufmerksam machte, um eine Kreuzung der großhörnigen Form mit der kleineren ziegenhörnigen handeln. Für letztere Annahme spricht namentlich der Zapfen Neuenheim 2, der von linsenförmigem Durchschnitt ist, und eine fast ebene Innenfläche und eine gewölbtere Außenfläche aufweist. Der Querschnitt des Zapfens des großhörnigen Schafes von Unter-Grombach zeigt dagegen, ebenso wie das ferner noch von diesem Fundorte erhaltene Bruchstück, eine mehr gleichmäßig gewölbte Außen- und Innenfläche. Der Durchmesser der Basis dieses Zapfens stellt eine unregelmäßige, nach hinten und innen etwas abgeplattete Ellipse dar. Auch die Maße des Basalumfanges und -durchmessers nähern sich den von *Studer* mitgeteilten Zahlen. Danach scheint dieses Tier in Unter-Grombach noch verhältnismäßig rein gezüchtet worden zu sein, während es in Neuenheim bereits mit der kleineren Rasse stark gemischt war.

Was die aus Neuenheim vorliegenden 11 Unterkieferhälften von Ovinen anbelangt, die zum großen Teile noch das Milchgebiß aufweisen, so entspricht keiner vollständig den von *Woldrich* auf Grund eines umfangreichen Materials (1500 Mandibulahälften aus dem Pfahlbau von Ripac in Bosnien) für die Ziege angegebenen Merkmalen, worunter folgende unseren Beobachtungen am rezenten Material zufolge die verlässigsten sind: Größere Einschnürung des horizontalen Astes vor dem Winkel, welche die Schlankheit des Astes erhöht, und die bedeutendere Vertiefung an der Innenseite des aufsteigenden Astes, in welcher die weite Öffnung des Foramen maxillare post. liegt. — Wir teilen daher alle Unterkieferhälften nebst einigen vorhandenen einzelnen Molaren dem Hausschafe zu, und zwar gehört der bei weiterem größere Teil den Dimensionen nach zu Palustris. Die Metacarpal- und Metatarsalknochen desselben wurden zahlreich zu Instrumenten hergerichtet, indem man sie in der Mitte der Diaphyse

Digitized by Google

zerschlug und zuspitzte; das distale, aber auch zuweilen das proximale Gelenkende, diente als Griff des Pfriemens. Einige gut erhaltene obere Metacarpalendstücke zeigen eine Breite von 22 mm. Die meisten rühren aber von jungen Individuen her, deren Epiphysen noch nicht genügend ossifiziert waren. *G. Glur* hebt bei der Besprechung der aus den Pfahlbauten der Westschweiz stammenden Schafextremitätenknochen einen Metatarsus hervor, „der auf beiden Seiten angeschliffen ist und ein seltenes Beispiel der Bearbeitung von Haustierknochen bildet". In der neolithischen Fundstelle von Neuenheim ist dies aber die Regel. Wildlebende Tiere von der Größe des Torfschafes, wie z. B. das Reh, hatte man offenbar nicht genügend zur Verfügung. Schließlich ist die Struktur der Knochen der bei primitiver Kultur meist im Freien lebenden Ovinen auch sehr dicht und steht darin wenig den Cerviden nach. Auch das distale Ende der Tibia eines Torfrindes ist in einem Falle in geschickter Weise zu einem stechenden Instrumente hergerichtet, indem der mittlere Teil des Knochens keilförmig zugeschärft und die sehr feste Rinde des Knochens zur Schneide verwendet wurde.

Von Unter-Grombach liegen nur zwei Oberkiefer und drei Unterkieferfragmente von Ovinen vor, sowie einige Extremitätenknochen in mehr oder weniger fragmentarischem Zustande, die alle eine auffällige Zierlichkeit aufweisen, wie sie dem Torfschafe eigen ist. Im großen ganzen sind die Skelettreste von Ovinen sehr spärlich in allen neolithischen Niederlassungen am Mittelrhein, was offenbar durch die verhältnismäßig hoch entwickelte Rindviehzucht bedingt ist.

Aus dem Neolithikum von Rheinhessen haben wir bereits früher (113) ein Schaf kleiner Rasse unter den Beigaben der Gräber der Rheingewann von Worms nachgewiesen. Unter den Tierresten aus der Wohngrube von Mölsheim finden sich eine Unterkieferhälfte und zwei Humerus-Epiphysen, die wir dem Torfschafe zuteilen. Auch aus der Wohngrube von Flomborn stammt eine Mandibula gleicher Dimension; ob aber der dabei gefundene Hornzapfen von einem jugendlichen Individuum der großhörnigen Form oder von Ovis aries palustris herrührt, läßt sich nicht sicher entscheiden.

Was das Vorkommen von **Capra hircus** in den Pfahlbauten der Schweiz anbelangt, so haben wir ihre Verbreitung gegenüber dem Schafe schon oben berührt.

Digitized by Google

Die von *Studer* beschriebenen Stirnbeine der Ziege aus dem frühneolithischen Pfahlbau Schaffis zeigen kräftig entwickelte Hornzapfen, deren Innenkanten an der Basis 25 bis 30 mm auseinanderstehen. Sie steigen erst parallel senkrecht empor, um sich dann halbwegs nach außen zu biegen; die Spitzen stehen dann bis 100 mm voneinander ab. Ähnlich verhalten sich die Schädelfragmente der Ziege der spätneolithischen Fundorte, nur treten jetzt stärkere Tiere auf, was sich auch in den aufgefundenen Extremitätenknochen zu erkennen gibt. *Glur* hatte Gelegenheit, einen verhältnismäßig gut erhaltenen Schädel aus dem spätneolithischen Pfahlbau von Vinelz am Bieler See zu untersuchen. Danach war das Tier kleiner als unsere heutigen Ziegen, etwa von der durchschnittlichen Größe der ziegenhörnigen Schafe. Der Hirnschädel ist im Verhältnis zu demjenigen der heutigen Ziegen ziemlich kurz, hoch und sehr stark gewölbt. Die Stirnbeinknickung mag auch ungefähr einen rechten Winkel betragen, ist aber nicht so scharf wie beim ziegenhörnigen Schaf. Das Hinterhaupt ist schmal, die Stirn ziemlich breit. Die Augenhöhlen sind höher als lang, und ihr Rand steht stark hervor.

Studer ist es gelungen, neben dieser wohl charakterisierten Rasse in dem spätneolithischen Pfahlbau von Lattrigen noch eine andere nachzuweisen, die Beziehungen zu Capra aegagrus Gm. erkennen läßt. Der vollständige Hornzapfen, der noch an einem Teile des Stirnbeines ansitzt, ist sehr stark komprimiert mit scharfer vorderer Kante. Die Längenerstreckung seiner Basis ist nahezu parallel der Stirnbeinnaht. Die Krümmung des Hornes erfolgt in der Sagittalebene, so daß die scharfe Kante immer nach vorn gerichtet erscheint; nur gegen die Spitze zeigt das Horn eine schwache Biegung nach innen.

Bemerkenswert ist es, daß in den bronzezeitlichen Pfahlbauten die Ziege immer mehr zurückweicht vor dem Schafe. Nur vereinzelte Reste der ersteren sind aufgefunden, die uns von ihrer Existenz Kunde geben. Wir finden hier bestätigt, was wir auch noch gegenwärtig in vielen Ländern zu beobachten Gelegenheit haben, daß die Züchtung der Ziege einer primitiven, das Schaf einer mehr vorgeschrittenen Kultur entspricht.

Auch bei den Neolithikern am Mittelrhein überwiegen die Reste des Schafes bei weitem diejenigen der Ziege, was bei der ausgedehnten Rinderzucht, welche letzteres Tier mehr oder weniger entbehrlich machte, uns nicht wundern darf. Anstatt der

Digitized by Google

beiden oben beschriebenen in den Pfahlbauten der Schweiz vorkommenden Varietäten treffen wir eine großhörnige südliche Form an. — Das in Fig. 1 abgebildete Schädelfragment zeigt zwei mächtige, in einem Winkel von 33° sich schräg nach oben erhebende Hornzapfen. Dieselben weisen eine ziemlich glatte Oberfläche auf, die nur von flachen Furchen und kleinen Ernährungslöchern hier und da unterbrochen wird. Das Innere zeigt nur an der Basis mehrere große Maschen, verläuft aber dann in einem nahezu kontinuierlichen Hohlraum bis zu dem (abgebrochenen) Ende. Der Querschnitt der Basis ist birnförmig: Die Kante ist anfangs abgerundet und schärft sich erst weiter obenhin zu.

Wir geben folgende Maße:

	Capra hireus, großhörnige südliche Form, Neuenheim.	
Distanz des Vorderendes der Hornzapfen an der Basis	44	mm
Distanz der äußersten Punkte der Hornzapfen an der Basis	118	„
Distanz zwischen den Spitzen (soweit erhalten), am Innenrande gemessen	122	„
Größter Durchmesser der Hornzapfenbasis	73	„
Durchmesser senkrecht dazu	50	„
Größter Durchmesser an der Spitze, soweit dieselbe erhalten ist	44	„
Durchmesser senkrecht dazu	26,5	„
Umfang der Hornzapfenbasis	190	„
Umfang der Spitze, soweit dieselbe erhalten	125	„
Länge der Zapfen längs der Krümmung, soweit erhalten	213	„
Länge der Zapfen, rekonstruiert	300	„
Länge der Sehne der Krümmung, soweit erhalten	200	„

Auffallend ist der geringe Zwischenraum zwischen den beiden Zapfen dieser Ziege an der Basis der Hörner. Dieselben nähern sich an der Stelle des größten Durchmessers bis auf 16 mm, so daß die Entfernung des Innenrandes der Basis von der Stirnbeinnaht nur 8,5 mm beträgt, während sie bei der Capra aegagrus ähnlichen Ziege der Pfahlbauten nach *Studer* 17 mm mißt. Die Stirnnaht des Neuenheimer Exemplars ist bis zum ersten Drittel der Innenfläche der Hornzapfen vollkommen verwachsen, was für ein älteres Individuum spricht. Der noch nicht verwachsene hintere Teil des Frontale bis zur Sutura coronalis zeigt, ebenso wie diese, sehr komplizierte Nähte, die in zahlreich gewundenen Zacken ineinander greifen. Die rauhe und höckerige Region vor den Hörnern weist auf einen Bock hin.

Digitized by Google

Herr *J. U. Dürst*, dem das abgebildete Schädelfragment zur Ansicht vorlag, war so freundlich uns mitzuteilen, daß er im Berliner Museum für Naturkunde ganz ähnliche Stücke, die ihm aus südlichen Ländern eingesandt waren, mit Capra dorcas, der verwilderten Ziege von der Insel Joura im griechischen Archipel, verglichen und eine vollständige Übereinstimmung festgestellt habe. Er wird das Ergebnis seiner Untersuchungen demnächst veröffentlichen. Bisher ist diese Ziege in so weit nördlich gelegenen neolithischen Niederlassungen noch nicht aufgefunden. Sie erscheint nach *Dürst* bei uns sonst erst in der Übergangszeit zur Bronzezeit, der sogen. Kupferzeit, und man nahm an, daß das Tier erst mit dem Kupfer aus dem Süden in unsere Gegend gelangt wäre. Unser Fund liefert aber den Beweis, daß dies schon früher geschehen ist. Da in Neuenheim nur dies eine Gehörn gefunden wurde und in Unter-Grombach nur ein Hornzapfenfragment eines jugendlichen, wahrscheinlich weiblichen Individuums (der größte Durchmesser der Basis beträgt 49, und senkrecht dazu 36,5 mm), so waren wohl erst wenige Exemplare eingeführt. Diesen spärlichen Vorboten eines sich in der Folge immer lebhafter gestaltenden Verkehrs mit dem Süden entsprechen auch die vereinzelten Funde von Muscheln aus dem Mittelmeere, welche *Koehl* (51) in neolithischen Gräbern aus der Umgegend von Worms festgestellt hat, sowie die in einem Falle sogar auftretenden Gegenstände aus Elfenbein.

Von den von *Rütimeyer* aufgestellten fünf Gruppen der **Bovinen** kommen für die Abstammung der Hausrinder nur die **Bibovinen** und **Taurinen** in Betracht. Von ersteren, zu welchen einige noch jetzt in Indien und auf den Sundainseln wild lebende Bibosarten, sowie der gezähmte B. indicus (Zebu) gehören, sind fossile Reste aus dem Pliozän Chinas und aus dem Pleistozän von Nerbudda (B. palaeogaurus Falcon.[1]) bekannt geworden. Von den Taurinen, welche die Gattung Bos Lin. um-

[1]) Bos etruscus Falcon., aus dem Pliozän des Val d'Arno und dem südwestlichen Europa, den *Rütimeyer* noch der Bibosgruppe zuteilt, ist dagegen nach *Forsyth Major* in der Leptobos-Gruppe (*Rütimeyers* Portacina) unterzubringen. Er kann, worauf auch *C. Keller* hinweist, wegen der noch stark über den Hornansatz hinausragenden Hinterhauptspartie in keiner Weise als Stammform der Hausrinder in Betracht kommen.

Digitized by Google

faßt und von der wild lebende Arten nicht mehr existieren, sind mehrere Formen aus pliozänen Schichten Indiens (B. planifrons, B. acutifrons und B. platyrhinus Lyd.), sowie aus dem Pleistozän von Nerbudda (B. namadicus Falc.) beschrieben worden.

Reste von Bos primigenius Boj. sind aus dem Diluvium Asiens (China und südwestliches Sibirien) sowie Afrikas (Nordafrika und Madagaskar) bekannt geworden. Im europäischen Diluvium ist der Ur weit verbreitet. Er wurde hier neben Bison priscus von dem Paläolithiker eifrig gejagt, wie die in den Kulturschichten dieser Periode zahlreich vorkommenden zerschlagenen Knochen und Darstellungen der Tiere auf Rengeweih dartun. Während der Ur in historischer Zeit ausgestorben ist, ist der Wisent in der östlichen Hemisphäre nur noch in zwei Gegenden (im Bialowiczer Walde und in einem Distrikt des Kaukasus, an ersterem Punkte gehegt) vertreten.

Reste gezähmter Rinder erscheinen auf europäischem Gebiete zum erstenmal in den Pfahlbauten der jüngeren Steinzeit, denen wir die klassischen Untersuchungen *Rütimeyers* über die Geschichte des Rindes (97) verdanken. Hiernach lassen sich in Europa vom Neolithikum an bis zur Gegenwart folgende anatomisch mehr oder weniger selbständige Rassen unterscheiden: Die Primigenius-, Brachyceros- und Frontosus-Rasse. *Wilckens* (142) stellte dann noch später auf Grund von Schädelknochen aus dem Pfahlbau des Laibacher Moores die Brachycephalus-Rasse auf.

Wir wollen zunächst eine kurze Charakteristik der beiden erstgenannten Rassen geben, welche die Grundtypen darstellen. Aus diesen haben sich die beiden anderen erst durch die Kultur entwickelt.

Die **Primigenius-Rasse** schließt sich nach *Rütimeyer* so eng an Bos primigenius Boj. an, daß die Beschreibung der fossilen Form auch das Skelett der zahmen charakterisiert. Danach ist die Stirnfläche vollkommen eben. Sie läuft beiderseits ganz flach in die Hornzapfenstiele aus, deren Wurzeln sowohl seitwärts als rückwärts kaum aus dem Umriß und der Fläche der Stirn hinaustreten. Die Augenhöhlen sind schief nach vorn gerichtet und ragen seitlich nicht über den Hornzapfenansatz hinaus. Die Supra-Orbitalfurchen verlaufen, scharf geschnitten, fast der Mittellinie der Stirn parallel. Die Hornzapfen sind zylindrisch

Digitized by Google

und erheben sich rasch in regelmäßiger Halbmondbiegung nach oben, fast ohne aus der vertikalen Fläche, in welcher sie sich von Anfang an befanden, hinauszutreten. Die Occipitalfläche liegt rechtwinklig zur Stirn und ist auffallend flach. Der Stirnwulst ist nach oben vollkommen horizontal abgegrenzt und bildet eine vertikal gestellte niedrige Zone von einem Hornzapfenstiel zum andern, die nur in der Mitte in dem Bereich des Interparietale seicht ausgehöhlt ist. Die Backzahnreihe des Unterkiefers beträgt genau ein Drittel der Unterkieferlänge in der Alveolarhöhe; sie liegt auch nahezu in der Mitte der Unterkieferlänge, doch überwiegt der vordere zahnlose Teil nur wenig den hinteren. Der aufsteigende Ast des Unterkiefers steigt schief nach hinten auf, der horizontale Ast ist kräftig, ohne hoch zu sein, und steigt von der Mitte der Zahnreihe an ziemlich stark und geradlinig nach vorn an. Die Symphyse ist sehr lang, der Incisivteil breit. Das Gebiß ist von auffallend kräftigem Gepräge, hervorgebracht durch starke Ausbildung der Dentinpfeiler und durch Zurücktreten der Schmelzfalte am Umriß des Zahnes und der accessorischen Säulen.

Die **Brachyceros-Rasse** ist dagegen von kleiner, schlanker Statur. Der kleine Schädel trägt ungestielte, relativ kurze Hornzapfen, die an der Wurzel etwas eingeschnürt sind und sich von Anfang an nach außen und oben krümmen. Die Stirn hat in ihrem hinteren Teile eine dachförmige Wölbung, deren Gipfel weit über die Occipitalkante hinausragt. Von dieser Scheitelwölbung, die wiederum vornehmlich dem Os interparietale angehört, ziehen sich deutliche Längswülste, nach vorn auseinandertretend, nach den stark vorragenden Augenhöhlen hin; die nach außen von diesen Linien liegenden Teile der Stirn, aus welchen dann der Hornzapfenstiel hervorgeht, sind dadurch wie von ihr abgeschnürt und vertieft; der mittlere Teil der Stirnoberfläche erhält dadurch fast rhombischen Umriß. Die Supraorbitalrinnen sind weit und seicht. Vor den Augenhöhlen ist das Gesicht bedeutend eingeschnürt und die Wangenbreite merklich geringer als die der Stirn. Das Hinterhaupt, das in spitzem Winkel zur Stirn steht, ist weniger in die Quere ausgedehnt, als bei der Primigenius-Rasse; der Stirnwulst erscheint dabei wie zusammengedrückt, mit kurzen, aber um so steileren und dabei auch tief ausgehöhltem und stark vortretendem Interparietalteil. Der Unterkiefer ist in seiner ganzen Ausdehnung schlank, ähn-

Digitized by Google

lich dem Hirschkiefer, der aufrechte Ast fast vertikal, der horizontale Ast niedrig, vom Winkel an fast geradlinig und nur sehr allmählich nach vorn ansteigend, der zahnlose Teil desselben und die Symphyse kurz, der Incisivteil schmal und schlank. Das Gebiß zeigt die möglichste Konzentration des Zahnbaues. Die oberen Backzähne haben fast quadratische Umrisse und sind oft breiter als lang. Die Dentinpfeiler sind sehr kräftig ausgebildet, die Schmelzfalten und accessorischen Säulen dagegen schwach. Die untere Backzahnreihe beträgt mehr als ein Drittel der Unterkieferlänge und also auch mehr als der vor und hinter ihr liegende zahnlose Teil des Unterkiefers. Die Schneidezähne sind sehr schmal. Dazu kommt endlich noch eine eigentümlich schiefe Verschiebung des Zahnumrisses, welcher nicht rechtwinklige, sondern schiefe Vierecke bildet, an den oberen Zähnen nach hinten verschoben, an den unteren nach vorn, auch stehen dabei die Zähne nicht vertikal im Kiefer, sondern die oberen sind schief nach hinten, die unteren durchweg stark nach vorn geneigt.

Was das Vorkommen der beiden oben gekennzeichneten Rinderrassen in den Pfahlbauten anbelangt, so äußert sich *Rütimeyer* hierüber dahin, daß die Brachyceros-Rasse in der jüngeren Steinzeit allgemein und in dessen ältesten Ansiedlungen, in Wangen und Moosseedorf, fast ausschließlich verbreitet war. In Concise, Wauwyl, Meilen und Robenhausen kommt dazu die Primigenius-Rasse, welche an den beiden letztgenannten Orten die Brachyceros-Rasse stark verdrängt hat und eine Größe zeigt, wie sie heutzutage von keiner zahmen Rasse übertroffen wird.

Ähnliche Resultate lieferte die Untersuchung der aus den Pfahlbauten des Bieler Sees stammenden Skeletteile des Rindes durch *Th. Studer*. Hier war in der frühneolithischen Station Schaffis nahezu ausschließlich das Torfrind vertreten, während in dem spätneolithischen Pfahlbau Lattrigen in gleicher Menge ein Hausrind erscheint, das die Charaktere des Bos primigenius in etwas verkleinertem Maßstabe aufweist.

A. David (14), der neuerdings ebenfalls zahlreiche Knochenfragmente aus den Pfahlbauten des Bieler Sees untersuchte, hebt bei den Skelettresten des Brachycerosrindes von Schaffis besonders die Rassenreinheit desselben hervor; aus dem spätneolithischen Pfahlbau Font am Neuenburger See beschreibt er sodann ein typisches Schädelfragment der Primigeniusrasse und aus dem gleichalterigen Pfahlbau von Lattrigen den nahezu vollständigen

Digitized by Google

Schädel eines Kreuzungsproduktes beider Rassen. 60 Unterkiefer jeden Alters von der gleichen Fundstelle entsprechen vollkommen den Erwartungen, die *David* nach der Untersuchung der Schädelfragmente hegen konnte: Sie zeigen sowohl reine Rassen, als auch, und zwar in größerem Umfange, durch Kultur und Kreuzung entstandene Varietäten. Auch die aus der spätneolithischen Station Lüscherz am Bieler See von ihm untersuchten Schädelfragmente weisen die beiden Rinderrassen typisch auf. Es treten besonders große Formen auf, die Zeugnis dafür ablegen, welche hohe Stufe die Rinderzucht erreicht hatte. Daneben erscheint auch ein hornloses Rind, wovon zwei Schädelfragmente in Lüscherz aufgefunden wurden. Auch die Pfahlbaustation Sutz am Bieler See, in der schon Kupfer auftritt, lieferte einen Schädel von Bos akeratos, an dem nur Zwischenkieferbeine und Nasenbeine fehlen. *David* teilt sie der Primigeniusrasse zu. *Studer* bestätigt dies hinsichtlich des Sutzer Fundes in einem Briefe an *Arenander* mit folgenden Worten: „Was nun die Form des Schädels betrifft, so zeigt derselbe vollkommenes Primigeniusgepräge, so daß ich nicht zweifle, daß derselbe nur einer hornlosen Varietät des zahmen Primigenius resp. Trochocerosrindes angehört. Die Stirn ist breit und flach, in der Temporalgegend nur wenig eingeschnürt. Der Frontalwulst ist wenig aufgetrieben und fällt nach beiden Seiten nach den Stellen der Hornansätze ab, doch lange nicht so steil, wie bei dem von *Rütimeyer* abgebildeten Gallowayrind, auch ist der Stirnhöcker weniger aufgetrieben und mehr gerundet. An der Stelle der Hornansätze zeigt der Knochen starke Rauhigkeiten, vielleicht daß ein bewegliches Horn hier aufsaß. Vom Frontalwulst fällt der Schädel nach dem For. magn. senkrecht ab, wie beim typischen Primigenius. Auch stimmt mit diesem die ganz flache Stirn, die weder über den Augenhöhlen aufgewulstet, noch zwischen denselben vertieft ist. Die Supraorbitalrinnen sind sehr seicht, konvergieren aber auch vorn etwas stärker als beim Gallowayrind, sonst haben im übrigen beide Schädel eine große Ähnlichkeit." Bezüglich des Schädelfragmentes von Lüscherz ist *Studer* aber der Ansicht, daß es eher der Brachycerosrasse zuzuteilen sei. Der Stirnwulst muß sehr stark entwickelt gewesen sein und der Abfall zu der Stelle der Hornansätze äußerst steil. Das Ganze deute auf einen sehr kleinen schmalen Schädel. — Rinder von diesem Typus sind gegenwärtig über einen großen Teil des nördlichen Europa verbreitet und *E. O. Arenander* (3) hat ihnen eine

Digitized by Google

Abhandlung gewidmet, worin er zu dem Ergebnisse gelangt, daß diese ungehörnten Rinder sämtlich ein und demselben Rassentypus angehören, und daß diese als die älteste, jetzt noch existierende Varietät von Bos taurus zu betrachten ist, als die Urform, aus der die gehörnten sich entwickelt haben. *Arenander* hält sich für berechtigt, den **Bos taurus akeratos** als einen ganz bestimmten, natürlichen Rassentypus aufzustellen, ebenso wie den Bos taurus primigenius oder Bos taurus brachyceros, zu welch letzterem das nordische ungehörnte Rind die nächsten Beziehungen hat. *Arenander* geht noch weiter und nimmt an, daß dieselben Verhältnisse zwischen ungehörntem und gehörntem Zebu und Yak bestehen, sowie daß ganz allgemein im Naturzustande bei Bos der gehörnte Typus aus dem ungehörnten entstanden ist.

Andere Autoren, wie z. B. *U. J. Dürst*, haben genau die umgekehrte Auffassung und sehen das ungehörnte Rind als die letzte Kulturstufe des gehörnten an, wie dies auch für die anderen horntragenden Haustiere (Yak, Büffel, Banting, Schaf und Ziege) zutrifft. In diesem Lichte gesehen, darf uns das Auftreten eines hornlosen Rindes in den Pfahlbaustationen des Spätneolithikum, in welcher Periode die Rinderzucht ihren Höhepunkt erreicht hatte, nicht Wunder nehmen. Auch in anderen Ländern treffen wir in einer sehr weit zurückliegenden Zeit hornlose Hausrinder an. So nach *Ad. Erman* in Ägypten zur Zeit des alten Reiches im Besitze des Cha' fra' onch 220 hornlose neben 835 langhörnigen Rindern. Nach *Lepsius*, Denkm. II., und *Prisse d'Avennes*, zitiert nach *J. Dürst* (18), finden sich unter den hornlosen Rindern Individuen jeder Größe und Farbe, ein Teil mit Zebubuckel, ein anderer ohne diesen.

Dürst weist darauf hin, daß das brachycere hornlose Rind, wie es in den Pfahlbauten der Schweiz gefunden ist, noch jetzt weit in Afrika verbreitet ist, bei den Dinka, Schilluk, in Uganda usw. Kraniologische Untersuchungen haben ihm den Beweis geliefert, daß es sich hier um ein Brachycerosrind handelt, bei dem die Hörner geschwunden sind. Da das Brachycerosrind schon bei den alten Ägyptern und den steinzeitlichen Pfahlbauern auftritt, so müsse die Domestikation desselben außerordentlich weit zurückdatiert werden.

Eine andere Kulturform, die sich nach der Auffassung der meisten Autoren Bos brachyceros anschließt, ist die von *Wilckens* (142) **Bos taurus brachycephalus** benannte. Sie kennzeichnet

Digitized by Google

sich nach den von diesem Forscher ausgeführten Untersuchungen der Schädelknochen des Rindes aus dem Pfahlbau des Laibacher Moores durch die kurze Nase, die Breite des Stirnbeines über den Augenhöhlen, die Länge der Hornstiele, am Hinterhaupte durch die starke Verengerung unter den Hornstielen (an den Schläfeneinschnitten des Scheitelbeines), die große Ausdehung des Hinterhauptes zwischen beiden Ohrhöckern, die Lage des Wangenhöckers über dem ersten Molarzahn und die auffallende Breite des Gaumens, die größer ist als die Länge der Backenzahnreihe. Diese kleine kurzköpfige Rasse ist noch vertreten im Walliser Eringertal, in den östlichen Seitentälern des Unterinntales, im südöstlichen Tirol, im Vogtlande, im nordwestlichen Teile Böhmens und in den englischen Grafschaften Devon, Sussex, Hereford und Gloucester. Eine größere Form dieser Rasse existiert noch auf der Iberischen Halbinsel. Anfangs hielt *Wilckens* das kurzköpfige Rind von Laibach für einen gezähmten Nachkommen des Wisent, während er später es nur noch für einen Angehörigen des Stammes erklärt, der mit dem Wisent beginnt und sich durch die Bibovina fortsetzt. Nach *Rütimeyer* (100) handelt es sich aber bei Brachycephalus lediglich um einen Beginn derselben Schädelmodifikation, die für das Rind in dem von *Darwin* (16) zuerst beobachteten Niatarinde der Pampas von Südamerika den höchsten bisher bekannt gewordenen Grad erreicht hat. Es liegt ebenso, wie bei den rezenten Duxer und Eringer kurzköpfigen Rindern ein unverkennbarer Anfang von Mopsbildung vor, wie sie sich bekanntlich unter Umständen fast an allen dem Einfluß des Menschen in intensivem Grade ausgesetzten Säugetieren einzustellen vermag. Nach *Rütimeyer* verliert daher auch die Frage nach einem besonderen Ursprung der Brachycephalusrinder alle spezielle Bedeutung, da sich ja die halbwegs pathologische Veränderung bei jeder Form vom Rind wird einstellen können. Das Niatarind führt diese Mißbildung an einem Primigeniusschlage durch. Die bedeutende Stirnenge bei den kurzköpfigen alpinen Schlägen, worauf *Wilckens* soviel Gewicht legt, die konkave Stirn, die geschwollenen Augenhöhlen, das alles spreche dafür, daß es sich hier um Brachycephalie an Brachycerosschlägen handle, vermutlich auch, bei den Vogt- und Egerländern und beim Devonvieh, an Mischformen des Primigenius und des Brachycerosschlages. Übrigens sei der Name auch nicht gerade glücklich gewählt, da sich die Kürze des Kopfes an den genannten Rindviehschlägen

Digitized by Google

ausschließlich auf den vorderen Teil, die Schnauze, beziehe. Im Gehirnteil seien diese Schädel sogar dolichocephaler als irgendeine auf normaler Bildung zurückgebliebene Rasse vom Rind.

Studer beschrieb Skeletteile eines Rindes aus dem bronzezeitlichen Pfahlbau am Bieler See, die sich der sogenannten Brachycephalusform anschließen. Leider sind diese sehr fragmentarisch, kein Kiefer ist vollständig und nur wenige Metatarsen und Metacarpen ganz erhalten. Danach war das Rind fast noch kleiner als das Torfrind gebaut, aber plumper. Die Kiefer sind kurz und merkwürdig dick und schwer, im Ladenteil verbreitert und der Unterrand des horizontalen Astes stark konvex, also von dem schlanken Hirschtypus des Brachycerosrindes sehr abweichend. Die Zähne sind breiter und massiver als beim Brachyceros, der Schmelzbelag sehr dick. Die vorhandenen Hornzapfen sind klein, sehr porös mit starken Längsrillen und setzen sich mit der Wurzel schräg an das Stirnbein an. Die Richtung ist auswärts, in der Hälfte der Erstreckung nach oben und vorn.

H. Krämer (54) fand unter den Knochenrelikten von Vindonissa aus helvetisch-römischer Zeit Bos Brachycephalus stärker vertreten als die Brachyceros- und Primigeniusrasse: Unter 120 Fragmenten rührten 48 vom kurzköpfigen Rinde her. Es gibt ihm dieser Fund Veranlassung, der Herkunft dieser Kulturform nachzuforschen, die er im Süden jenseits der Alpen erblickt. Er zitiert verschiedene Darstellungen des kurzköpfigen Rindes aus prähistorischer Zeit, unter welchen z. B. der bronzene Stierkopf von Marzabotto bei Bologna (Giovanni Gozzardini, Di un antica necropole à Marzabotto, Bologna, 1865, Taf. 16) alle Merkzeichen der Brachycephalusrasse aufweist. Auch auf frühgeschichtlichen Vasen und Münzen finden sich auf italienischem Boden typische Bilder derselben, und römische Schriftsteller, wie *Varro* und *Columella* geben Vorschriften zur Auswahl eines hervorragenden Zuchtstieres, die deutlich auf diese Form hinweisen. Eine solche, von der ältesten Zeit an scharf von den andern getrennte konstante Rasse dürfe deshalb auch nach *Krämer* als eine besonders ausgebildete und nicht als eine gelegentlich auftretende Varietät der Brachycerosrasse betrachtet werden. Da diese in Vindonissa in einer die beiden anderen Rassen überwiegenden Menge auftritt, so bringt *Krämer* diese Erscheinung naturgemäß mit der römischen Okkupation in Beziehung, zu welcher Zeit das Brachyce-

Digitized by Google

phalusrind in weiter Verbreitung und großer Zahl im Alpengebiet gelebt haben muß.

Wie nun unsere Untersuchungen der Tierreste von Neuenheim-Heidelberg ergeben haben, war das kurzköpfige Hausrind aber schon in neolithischer Zeit am Mittelrhein gezüchtet, welcher Umstand geeignet ist, neues Licht über die Bos Brachycephalus betreffende Frage zu verbreiten. Es liegen offenbar viel zu spärliche Funde vor aus der Zwischenzeit zwischen Neolithikum und der Römerzeit am Ober- und Mittelrhein, so daß die Fäden, welche das brachycephale Rind der jüngeren Steinzeit mit den in der Schweiz in der helvetisch-römischen Zeit erscheinenden verbinden, uns nur nicht sichtbar sind. Andererseits ist ja auch der Fall denkbar, daß, wenn *Rütimeyers* Auffassung zutrifft, wonach Brachycephalie überhaupt nur durch Kultur hervorgerufenes gehemmtes Längenwachstum ist, das sein Gegengewicht in um so größerer Ausdehnung nach Breite findet und sich meistens mit Zurückhalten jugendlicher Merkmale (am Rind große Augenhöhlen, breite Nasenbeine, kurze Intermaxillae u. s. f.) kombiniert, das kurzköpfige Rind der Neolithiker am Mittelrhein ein autochthones Züchtungsprodukt ist, das schließlich wieder einging.

Wir haben schon oben erwähnt, daß die Primigeniusrasse, die, wie wir zeigten, auch in den Pfahlbauten vertreten ist, sich nach der Auffassung *Rütimeyers* so eng an die Form des **Bos primigenius Boj.** anschließt, daß die Beschreibung der fossilen Form auch die zahme charakterisiert. Allerdings hatte der Ur gewaltige Dimensionen, wie das nahezu vollständig erhaltene Skelett eines weiblichen Individuums mittleren Alters aus dem Torfmoor von Guhlen (Provinz Brandenburg) erkennen läßt, das von *Nehring* (74) beschrieben ist. Danach beträgt die Widerristhöhe des Skeletts 168 cm, die größte Länge des Schädels 65,5, die Länge der Stirn in der Mittellinie 31,7, die Breite der Stirn am Hinterrand der Augenhöhlen 28, die Länge eines der Hornkerne, der äußeren Krümmung nach gemessen, 70, der Umfang eines der Hornkerne an der Basis 33,5 cm. Von den Extremitätenknochen, bei welchen die Knorren und Fortsätze, welche über das Gelenk hinausragen, nicht mitgemessen sind, seien noch folgende Längenmaße mitgeteilt: Humerus 34,4; Radius 36; Femur 44,5; Tibia (außen) 40; Metacarpus und Metatarsus an der Außenseite 24,4 bezw. 27,4 cm.

Während *Wilckens*, dem ebenfalls der Schädel einer Urkuh

Digitized by Google

aus dem Diluvium bei Puszezyna in Galizien für seine Messungen zur Verfügung stand, der sogar eine Länge von 69,5 cm zeigt, darauf hinweist, daß ein so gewaltiges Tier schwerlich von dem Neolithiker gezähmt sein dürfte, da es sich in jeder Hinsicht für seinen primitiven Haushalt als unzweckmäßig erweisen mußte, wo doch das kleine Brachycerosrind zur Verfügung stand, macht *Nehring* geltend, „daß fast alle Domestizierungen wilder Spezies an jungen Tieren gemacht sind, also in diesem Falle an Urkälbern, welche kaum schwieriger zu zähmen waren, als Kälber einer anderen kleinen Rinderart". Übrigens vermöge die primitive Domestikation und die Jahrtausende währende Züchtung vonseiten des Menschen ganz außerordentliche Veränderungen in der Größe und in der Form der Skeletteile hervorzubringen. Diese bestünden bei primitiven Kulturverhältnissen regelmäßig in einer bedeutenden, meist rapide eintretenden Verkleinerung und Schwächung derselben.

Einen Einblick in die Domestikation des Urs aus einer bis ins zweite Jahrtausend v. Chr. zurückliegenden Zeit gewährt uns ein Kunstwerk des mykenischen Kulturkreises. Wir meinen die beiden Goldgefäße, welche Tsuntas im Kuppelgrabe von Vaphio bei Amyklä (Peloponnes) gefunden hat (Ἐφημερὶς ἀρχαιολογική 1889, S. 129ff.). Gute Abbildungen in Heliogravüre gaben *Reinach*, Gaz. des beaux-arts, 1. Nov. 1890; ferner *Perrot*, Bull. de corr. hell., Taf. XI—XIV, und Arch. Anz., 1890, S. 104. Es sind zwei einhenkelige acht Zentimeter hohe Becher, die an der Außenseite mit getriebenen Reliefs geschmückt sind. Wie *Collignon*, Geschichte der griechischen Plastik, Straßburg 1897, bemerkt, genügt schon die vollkommene Symmetrie der beiden Kompositionen, um ihre Herkunft aus der gleichen Werkstatt zu erweisen. An dem einen Becher ist eine Jagd auf wilde Stiere dargestellt. Der Schauplatz ist eine unebene, mit Palmbäumen bewachsene Gegend. In der Mitte hat sich ein Stier in einem zwischen zwei Bäumen ausgespannten Netz gefangen und wälzt sich in wunderlichen Verrenkungen, während ein anderer Stier in gestrecktem Laufe davonstürmt. Die Jäger haben ihren glücklichen Fang teuer zu bezahlen, denn schon sieht man sie im Kampfe mit einem rasenden Stier, der den einen Jäger wütend angreift und eben in die Luft schleudern will; der andere hat den Weg bereits gemacht und fällt schwer auf den Boden. — Auf dem zweiten Becher ist die Szene verändert: Die Örtlichkeit ist ein mit Ölbäumen bepflanzter Platz.

Digitized by Google

Drei Stiere, die zu friedlichen Haustieren geworden sind, stehen auf der Weide; der eine grast, die beiden anderen haben die ruhige Haltung gesättigter Tiere. Auf der linken Seite schickt sich ein Mann, der ähnlich wie die Jäger der vorhergehenden Szene bekleidet ist, dazu an, einen vierten Stier wegzuführen; roh zieht er an einem Strick, der an dem einen Hinterbein des widerspenstigen Tieres befestigt ist, während dieses vor Schmerz aufbrüllt. — *C. Keller* hat auf Grund einer genauen zoologischen Analyse den Nachweis geliefert, daß es sich hier um den Bos primigenius handelt, der auf dem einen Becher wild, auf dem anderen gezähmt dargestellt ist. In ersterem Falle ist das mächtige Gehörn des Ur mit seinem typischen Verlauf, das heißt, leierartig und nach vorn und oben gerichtet, dargestellt, in dem andern Falle erscheint das Gehörn wesentlich kürzer und dünner — eine Folge der Domestikation. *Keller* ist der Meinung, daß die ganze Szene auf griechischem Boden spielt, dafür spreche namentlich das charakteristische hellenische Profil des Jägers. Er ist daher der Ansicht, „daß die erste Zähmung und Domestikation des Ur in Südosteuropa von den ältesten griechischen Volkselementen an die Hand genommen wurde und zwar in vorhomerischer Zeit. Der mykenische Künstler hat diese Domestikation noch im Gange gesehen. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß nicht schon früher zahme Primigeniusrinder da waren. Ein solcher Vorgang ist nicht auf einen bestimmten Zeitpunkt anzusetzen, sondern nahm vielleicht Jahrhunderte in Anspruch." Auch auf Wandgemälden der Königspaläste von Tiryns[1]) und Kreta (Knossos) finden wir Wildrinder mit Primigeniusgehörn dargestellt, die man einzufangen sucht; der Künstler hat „durch eine unbefangene Anordnung der Gesetze der Perspektive den Jäger, der auf dem Bilde über dem Stiere erscheint, als neben dem Tier hinlaufend darstellen wollen".

Diese Darstellungen sprechen dafür, daß die Domestikation des Primigenius in diesem auch den ägäischen Archipel umfassenden Kulturkreise als ein hervorragendes Ereignis gefeiert wurde. Ob das Primigeniusrind, das auch sonst auf mykenischen Vasen und Intaglien erscheint, von hier aus seinen Weg nach dem übrigen Europa fand, oder ob hier an mehreren Punkten autochthone Züchtungsprodukte entstanden, das entzieht sich vor

[1]) *H. Schliemann:* Tiryns, Leipzig 1886, Taf. XIII.

Digitized by Google

der Hand noch unserer Kenntnis. In den frühneolithischen Pfahlbauten der Schweiz stellt sich das Primigeniusrind erst vereinzelt ein, nachdem das brachycere schon festen Fuß gefaßt hat, und in den Kjökkenmöddingern Dänemarks, die ja nach den neuesten Forschungen uns den Übergang von dem Mesolithikum zu dem Neolithikum vorführen, ist nur das Torfrind vertreten. Es scheint uns daher wahrscheinlich, daß man sich diesseits der Alpen erst an die Domestikation des Bos primigenius heranwagte, als man schon in der Zucht des brachyceren Hausrindes Erfahrung gesammelt hatte.

Übrigens vertritt *Nehring* (74) den Standpunkt, daß Bos primigenius mit seinen Varietäten wahrscheinlich die wilde Stammart aller zahlreichen Rassen von Bos taurus ist. Die Einflüsse der Domestikation sind nach diesem Forscher tief eingreifende. „Je nach der Gunst oder Ungunst der Verhältnisse erleidet der Körper und namentlich der Schädel der Boviden im Zustande der Domestikation auffallende Veränderungen. Vor allem ist es hier das Gehörn, welches je nach Klima und Nahrung sowie auch unter dem Einflusse der Züchtungsweise (Inzucht, Incestzucht) die deutlichsten Modifikationen erleidet und demnächst wiederum auf die Gestaltung der Stirn-, Schläfen- und Hinterhauptspartie des Schädels je nach Stellung und Größe der Hornzapfen in überraschender Weise einwirkt." Zum Beweise führt *Nehring* die von *Wilckens* (141) angeführte Tatsache an, daß man bei Brachycerosrindern, welche aus dem Alpengebiet nach dem östlichen Ungarn gebracht und dort ohne Kreuzung in sogenannter Reinzucht weiter gezüchtet wurden, innerhalb weniger Generationen eine deutliche Veränderung der Hörner beobachten konnte; die letzteren wurden denen der Steppenrinder mit jeder Generation immer ähnlicher und auch in der Schädelform vollzogen sich entsprechende Veränderungen. Sehr belehrend in dieser Hinsicht sind auch die zahlreichen Beispiele, welche Darwin in seinem Werke „Das Variieren der Pflanzen und Tiere im Zustande der Domestikation" beigebracht hat. Sie beweisen, welchen großen Einfluß das Milieu auf die Umbildung der Formen unserer Haustiere hat.

Auch *Dürst* tritt neuerdings für die monophyletische Abstammung aller europäischen Hausrinder von Bos primigenius ein. Er begreift hierunter (mit Ausnahme der Formen, die sich direkt als Abkömmlinge des Banting und Yak ausweisen) auch

Digitized by Google

die asiatischen und afrikanischen Domestikationsprodukte, für welche er, ebenso wie für die südeuropäischen, die südliche Form des Ur, den Bos macroceros als Stammvater aufstellt. Von dieser Varietät stammt nach genanntem Forscher das langgehörnte große Rind ab, dessen Reste bereits in frühneolithischen Kulturschichten Siziliens und des östlichen Mittelmeergebietes ebenso wie in Ägypten und Babylonien auftreten. Von diesem Bos taurus macroceros sind nach *Dürst* die rezenten langhörnigen, grauen Steppenrinder Ungarns und des Balkans, sowie die betreffenden Rassen der apenninischen und pyrenäischen Halbinsel abzuleiten. Ob auch die Bos primigenius-Rasse der spätneolithischen Pfahlbauten der Schweiz hiermit identisch ist, oder ob hierfür die nordeuropäische Form des Ur als Vorfahr in Betracht kommt, das möchte dieser Forscher späteren Untersuchungen vorbehalten. Nach der Auffassung *Dürsts* sind also die kurzhörnigen Rinder nur Varietäten der großhörnigen. Für die Benennung ist demnach die festzustellende Variationsgrenze maßgebend. Der gen. Zoologe hat auch durch Experimente am lebenden Tiere nachgewiesen, „daß die Schädelform der horntragenden Wiederkäuer vor allem auf der Belastung durch das Horngewicht beruht, und daß alle Knochen des Schädels, selbst die als so überaus konstant geltenden der Schädelbasis, sich durch Hornoperation beliebig verändern lassen, so daß sich die von früheren Autoren gemeinhin als maßgebend aufgefaßten Schädelcharaktere, wie Stirnwulstbildung, hauptsächlich durch die Hornform und das Horngewicht bedingt erweisen." Weil nun die Hörner und Hornzapfen, wie *Dürst* (20) nachgewiesen hat, nur als Hautbildungen aufzufassen sind, diese aber von den äußeren Lebensbedingungen beeinflußt werden, so können auf diese Weise bei den horntragenden Wiederkäuern am knöchernen Schädel neue Charaktere von Lokalrassen auftreten, die bei Fortdauer der sie bedingenden Umstände zu Artmerkmalen werden können.

In diesem Lichte gesehen erscheint *Dürst* die aus prähistorischen Fundstellen Skandinaviens und Englands bekannt gewordene, durch umfangreiche, längere als breite Stirn mit deutlichem Wulst, kurze Nasenbeine und Gesichtsknochen, sowie gestielte Hornzapfen charakterisierte sogenannte **Frontosus-Rasse** (Bos frontosus Nils.), welche meist von Bos taurus primigenius abgeleitet wird, als ein Kreuzungsprodukt zwischen der langhörnigen und der kurzhörnigen Form, deren Rassencharaktere

Digitized by Google

in Verhältnissen beruhen, die stets durch eine Verkleinerung des Horngewichtes hervorgerufen werden. Dieses Resultat findet *Dürst* auch dadurch bestätigt, daß übereinstimmende, einheitliche Typen der Frontosusform sehr selten sind. Unter 85 wohlerhaltenen Schädeln von Hausrindern von britischen und skandinavischen prähistorischen Fundstellen fand er nur drei, auf welche die von *Nilson* gegebene Charakteristik paßt, davon war der eine noch das Originalexemplar *Nilsons*. — Auch *Rütimeyer* sieht übrigens die Frontosusform als ein Ergebnis von Züchtung an und bemerkt, daß vielleicht selbst Bos brachyceros unter dem Einfluß des Menschen Frontosusschädel liefern möchte.

Eigentümlich ist der Frontosusform die ganz vertikale Stellung der Backzähne im Kiefer, worin sie sich Primigenius nähert, während bei Brachyceros die oberen Zähne schief nach hinten, die unteren stark nach vorn geneigt sind. Der Umriß der Backzähne von Frontosus ist nicht viereckig, sondern durch die starken Seitenfalten schief erweitert. Die Prämolaren sind gestreckt und haben starke Falten. Die Incisiven sind sehr breit schaufelförmig. Das ganze Gebiß ist, wie *Rütimeyer* zutreffend bemerkt, bei Frontosus auf Kosten der wesentlichen Teile zu großer Ausdehnung und Oberfläche gebracht, nach der Peripherie hin reichlich entfaltet.

In den Pfahlbauten der Schweiz ist die Frontosusrasse in typischer Form nicht vertreten; ebensowenig fand *Krämer* dieselbe unter den Haustierresten von Vindonissa. Wohl aber glaubte *Rütimeyer* (97) gewisse Übergänge von der Primigeniusrasse zu der Frontosusform in der sogenannten Trochocerosvarietät zu erblicken. In seinem Versuch einer natürlichen Geschichte des Rindes sagt derselbe folgendes: „Überall bilden solche Trochocerosschädel die Vorboten der Frontosusrasse, welche, ausschließlich innerhalb des Verbreitungsbezirkes des Primigenius, an einzelnen Stellen eine auffallend rasche Ausbildung gewinnt und nachweislich nur eine Weiterführung der Merkmale des Trochoceros darstellt. Scharfe Grenzen zwischen Trochoceros und Frontosus lassen sich daher nicht ziehen; immerhin scheint die volle Ausprägung des letzteren wesentlich der jüngsten Vergangenheit anzugehören und im ganzen rasch vor sich gegangen zu sein." In der Gegenwart findet sich die Frontosusrasse nach *Nörner* (79) hauptsächlich in der westlichen Schweiz (Simmentaler, Berner und Freiburger Schläge), sowie

Digitized by Google

in Süddeutschland (die durch das Schweizer Fleckvieh beeinflußten Schläge), schließlich auch in gewissen Gegenden Frankreichs und Englands.

Gegen die von *Nehring* befürwortete Abstammung der europäischen Hausrinder hat sich *Rütimeyer* noch zuletzt in einer in der Zeitschrift für Ethnologie, Jahrg. 1888, abgedruckten Abhandlung gewendet. Er betont darin, abgesehen von den bereits oben angeführten anatomischen Gesichtspunkten den Umstand, daß das Torfrind in den ältesten prähistorischen Fundstätten mit noch viel schärfer ausgesprochener Verschiedenheit von dem gleichzeitig noch im Wildzustande lebenden Bos primigenius und mit noch einheitlicherem Gepräge über einen großen Teil von Europa verbreitet auftritt, als selbst das Torfschwein. Er erklärt sich freilich außer Stande, eine wilde Stammform für das Torfrind namhaft machen zu können, glaubt aber, daß hierfür weit eher eine Quelle in dem seit der Tertiärzeit an Rindern aller Art und zudem bis auf den heutigen Tag an Rindern allerbeweglichster Form so reichen Asien zu finden sein werde, als in dem auch bezüglich dieser Tierfamilie so ärmlich ausgerüsteten Nordeuropa.

Was die rezenten Hausrinder anbelangt, welche für einen Vergleich mit Bos brachyceros der Pfahlbauten in Betracht kommen können, so weist *Rütimeyer* (97, p. 163) namentlich auf Nordafrika hin, wo infolge des geringeren Einflusses der Kultur das Braunvieh seinen Vorfahren des Steinalters besonders treu geblieben ist. Hieran anknüpfend hat *Keller* (50) die betreffenden afrikanischen Rinderschläge in Nord- und Ostafrika bis nach Madagaskar an Ort und Stelle studiert. Er vermochte an dem osteologischen Material die an dem äußerst variabeln Zeburind in Ostafrika auftretenden Umwandlungen nachzuweisen, welche im Norden zu einer Annäherung an den europäischen Brachyceros führen. *Keller* schließt nun aus dem Umstande, daß hier, und zwar zum Teil in sehr abgeschlossenen Gebieten, das Torfrind gleichsam noch fortlebt, auf einen Übertritt desselben nach dem europäischen Süden in prähistorischer Zeit. Das Torfrind war in seinen Rasseeigentümlichkeiten schon ausgeprägt, als es hier von den Neolithikern in Kultur genommen wurde.

Zu dieser Annahme stimmen auch die archäologischen Funde in Europa aus derjenigen Zeit, welche dem Übergang vom Paläolithikum zum Neolithikum entspricht. Diese zeigen ein solch

Digitized by Google

niedriges Niveau der Kultur, daß wir uns schlechterdings nicht vorstellen können, wie aus diesem heraus ohne fremdes Zutun, ganz unvermittelt, ein Züchtungsprodukt des brachyceren Rindes entstehen konnte, wie es uns in den zahlreichen ältesten neolithischen Fundstätten entgegentritt.

Wir dürfen nicht erwarten, unter den Tierresten der Neolithiker am Mittelrhein solche anzutreffen, welche uns die ersten Stufen der Haustierzüchtung vorführen. Derartige primitive Formen erhielten sich wohl in orographisch abgeschlossenen Gebieten, nicht aber in der Rheinebene, wo von Süd und Nord leicht neue Elemente hinzutreten konnten.

Am stärksten vertreten ist unter den Neuenheimer Tierresten das Rind. Es sind im ganzen über 100 Skelettfragmente davon aufgefunden, darunter zwei Kranialteile mit nahezu vollständigen Hornzapfen (Fig. 6 u. 7). An ersterem ist nur der obere Teil des Stirnbeines erhalten, an letzterem der größere Teil der Frontalregion und des Hinterhauptes. Beide lassen eine Kreuzung zwischen der Primigenius- und Brachycerosrasse erkennen. Bei ersterem Schädel (Neuenheim 1) verläuft der Hinterrand der Stirn geradliniger als bei dem andern; er zeigt eine äußerst geringe mittlere und zwei ganz schwache seitliche Eintiefungen. Bei Neuenheim 2. wölbt sich der Torus frontalis von vorn und den Seiten her ziemlich hoch empor. Bei beiden Schädeln ist die Stirnfläche gegen die Genickfläche in einem Winkel von 50° gestellt. Die Facies frontalis ist bei Neuenheim 1. ziemlich flach, während sie bei dem anderen Schädel (2) welliger ist und eine dachförmige Erhebung nach der Mitte zu zeigt. Dieser Schädel ist bis zu dem oberen Rande der Augenhöhle erhalten, die stark hervortritt. Die Seitenkante der Stirnfläche ist noch mehr ausgeschweift als wie bei dem von *A. David* (14, Taf. X) abgebildeten Primigenius aus dem spätneolithischen Pfahlbau von Sutz. Die von dem Foramen supraorbitale ausgehenden Furchen sind ziemlich tief eingeschnitten und konvergieren stark nach vorn. Die schwach gestielten verhältnismäßig dicken Hornzapfen beider Schädel biegen sich von der Wurzel an in einfacher Krümmung nach außen und vorn und erheben sich dabei nur wenig über den Torus frontalis. Die Oberfläche der Hornzapfen ist sehr rauh und besonders bei Neuenheim 1. mit starken Längsfurchen versehen. In der Hinteransicht des Schädelfragments No. 2 zeigt

Digitized by Google

die von den Hornzapfen zum Augenbogen laufende Stirnkante einen verhältnismäßig geradlinigen Verlauf, wie beim Primigenius; dahingegen weicht das Hinterhaupt in dem erhaltenen oberen Teile merklich von dem Primigeniusgepräge ab, indem der Scheitelwulst sich hoch erhebt, und der Interparietalteil kurz und ziemlich stark ausgehöhlt ist. Es finden sich also offenbar Charaktere der Brachycerosform mit Primigenius gemischt vor.

Folgende Maße lassen sich noch feststellen:

	Neuenheim 1.	Neuenheim 2.
Geringste Stirnbreite, an den Seitenkanten gemessen .	—	150
Distanz der Foramina supraorbitalia	—	129,5
Breite der hinteren Stirnkante zwischen den Hornzapfen	149	137
Großer horizontaler Durchmesser der Hornbasis . .	59	57
Vertikaler Durchmesser der Hornbasis	46	47
Umfang der Basis	174	173
Länge des Hornzapfens nach der äußeren Kurvatur .	232	217 soweit erhalten
Sehnenlänge zwischen Basis und Spitze	140	ca. 135

Ähnlich verhalten sich die ferner aus den neolithischen Wohngruben von Neuenheim stammenden 17 Hornzapfen, an welchen zum Teil noch Kranialfragmente haften. Einige davon rühren von noch recht jugendlichen Individuen her. Ein Zapfen, offenbar von einem männlichen Individuum stammend, nähert sich Brachycephalus, der ja durch typische Unterkiefer in Neuenheim vertreten ist. Dieser Zapfen ist nahezu kegelförmig, wie bei *Krämer* (54, Taf. X., Fig. 13) abgebildet. — Ferner weicht ein anderer in Fig. 8 abgebildeter größerer Hornzapfen von den übrigen ab, wie folgende Maße erkennen lassen:

	Neuenheim No. 19.	Trochoceros *Rütimeyer.*	Bos primigenius *H. v. Meyer.*
Größter horizontaler Durchmesser der Hornbasis	79	76–50	141–110
Vertikaler Durchmesser der Hornbasis . . .	64	65–38	111–88
Umfang der Basis	234	215–135	415–320
Länge des Hornzapfens nach der äußeren Kurvatur	375	400–380	820–625
Sehnenlänge zwischen Basis und Spitze . . .	235	—	—

Wir haben daneben die von *Rütimeyer* für seinen Trochocerostypus, eine individuelle Variation innerhalb der Primigeniusrasse, mitgeteilten Zahlen gestellt, denen sich der Neuenheimer Hornzapfen nähert, während er hinter den betreffenden Dimensionen des Ur, wie ersichtlich, weit zurückbleibt. Auch

Digitized by Google

die Stellung des Hornzapfens, welche bei der photographischen Aufnahme nicht zum Ausdruck gebracht werden konnte, entspricht dem Primigeniustypus. Er erhebt sich rasch in Halbmondbiegung nach oben, erst schwach rückwärts gekrümmt, dann nach vorwärts, bis endlich die Spitze wieder etwas rückwärts schaut. Der Zapfen besteht aus sehr kompakter Knochensubstanz und weist tiefe, scharf gezeichnete Längsfurchen auf. Zwei vorhandene kleinere Fragmente möchten wir ebenfalls hierher stellen.

Was sonst noch an Schädelfragmenten des Rindes von Neuenheim vorhanden, ist sehr unbedeutend: Ein halbkreisförmiges Stück vom Margo orbitalis, ein Os intermaxillare, ein Incisivlöffel ohne Zähne, ein Oberkieferfragment, eine 60 mm hohe Bulla tympanica und vom Hinterhaupt der das Foramen magnum umgebende Teil, an dem ein Condylus abgeschlagen ist.

Vom Unterkiefer liegen 21 Hälften, mehr oder weniger fragmentarisch, sowie 28 einzelne Zähne vor. Sie zeigen, wie die Kranialteile und Hornzapfen, hauptsächlich durch Kreuzung und Kultur entstandene Mischformen. Bei einigen überwiegt das brachycere Gepräge, das in der geringen Höhe und Schlankheit der horizontalen, sowie der vertikalen Stellung des aufsteigenden Astes zum Ausdruck gelangt. Leider stammen die besser erhaltenen Mandibeln von jungen Tieren, so daß die Angabe der Maße wenig Wert haben würde. Auch in Bezug auf die Beschaffenheit und Stellung der Zähne trifft die oben gegebene Charakteristik der Torfkuh bei einer ganzen Reihe dieser Unterkiefer zu (Fig. 11). Ein typischer Primigeniuskiefer liegt vor in Fig. 13. Die Symphyse ist sehr lang (66 mm), die Höhe des horizontalen Astes beträgt hinter M2: 62,5 mm (M3 ist nicht mehr vorhanden) und vor P3: 39 mm, die Länge der Lade vor Pm 3 bis zum Symphysenende 121 mm. Das Gebiß ist auffallend kräftig. An den Backzähnen ist der zentrale Teil sehr stark ausgebildet, während der peripherische (die Schmelzfalten) stark zurücktritt. Auch vereinzelte hierher gehörige Zähne sind vorhanden. Fig. 12 gehört einer Mittelform von Brachyceros und Primigenius an. Dahingegen liegen in Fig. 9 u. 10 typische Brachycephalusunterkiefer vor. Ersterer erscheint auffallend schlank, während letzterer konvex gedrungen ist. Die Biegung bei diesem ist so bedeutend, daß ein 24 mm großer Zwischenraum zwischen Pm 1 und M 1 entsteht, dabei ist ersterer Zahn um 50° aus der vertikalen Richtung nach vorn verschoben, auch die Alveole vor

Digitized by Google

Pm 2 weist diese schiefe Stellung auf, und M 1 steht sogar im Winkel von 65°. Der erste Prämolar hat dadurch in der Entwicklung notgelitten.

Außerdem sind noch 28 einzelne Zähne, meist Molaren, von Neuenheim erhalten, die nur vereinzelt typisches Primigenius- oder Brachycerosgepräge zeigen, der Hauptsache nach aber auf Kreuzung beider Rinderformen hinweisen.

Vom Rumpfskelett des Rindes von Neuenheim ist nichts erhalten, dahingegen ist das Skelett der Gliedmaßen durch zahlreiche mehr oder weniger fragmentarische Knochenrelikte vertreten. Wir wollen einigen charakteristischen Stücken eingehendere Betrachtung widmen und beginnen mit dem Knochen der Schultergliedmaßen.

Vom distalen Skapulaende liegen außer einigen beschädigten fünf gut erhaltene Exemplare vor, die folgende Dimensionen aufweisen:

	Neuenheim.					Brachyceros Schaffis nach *David.*	Frontosus Simmental nach *Nörner.*	Bos primigenius Font | Worms Eigene Messung.	
	1.	2.	3.	4.	5.				
Größter Durchmesser des Halses . . .	52	52	52	52	52	36	—	84	83
Umfang des Halses .	130	139	131	132	132	93	—	—	—
Querdurchmesser der Gelenkgrube . . .	45	45	44,5	46,5	46,5	46	55	70	69
Längsdurchmesser der Gelenkgrube .	54,5	54,5	54,5	53,5	51,5	47	60	80	83

Wir stellen Vergleichswerte daneben, welche dartun, daß die Zahlen des Brachyceros von Schaffis weit hinter denjenigen von Neuenheim No. 1—5 zurückbleiben, aber daß sie auch nicht diejenigen des Simmentaler Rindes erreichen. Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß bei Brachyceros Längs- und Querdurchmesser der Fossa glenoidalis fast gleich groß sind, während beim Ur annähernd das gleiche Verhältnis zwischen beiden Maßen besteht, wie bei Neuenheim 1—5, bei denen demnach das Primigeniusgepräge überwiegt.

Vom distalen Teile des Humerus sind zwei gut erhaltene Exemplare neben einigen defekten vorhanden; an ersteren nahmen wir folgende Maße:

Digitized by Google

	Neuenheim				Taurus *Rütimeyer.*	Bos primigenius *Rütimeyer.*
	1.	2.	3.	4.		
Längendurchmesser der Gelenkrolle . .	74,5	76	—	—	83	104
Durchmesser derselben am innern Rand	42	43	—	41,5	46	63
„ in der mittleren Rinne . .	32	33	32	31,5	37	48-51
„ auf der mittleren Erhöhung	37	36,5	35	—	43	53-60
„ am äußern Rand	25,5	28	28	—	31	40-50

Die unter 1—4 angegebenen Zahlen stehen weit zurück hinter den von *Rütimeyer* für das Hausrind großer Rasse angegebenen. Dahingegen weisen die Dimensionen eines Neuenheimer Bruchstückes vom proximalen Humerusende, das leider keine Messung mehr ermöglicht, bestimmt auf Bos taurus primigenius hin.

Die vorliegenden vier proximalen Teile des Radius zeigen ebenfalls große Unterschiede in den Dimensionen. So beträgt die Breite der obern Gelenkfläche 91, 89, 87 und 76 mm; während die letzte Zahl sich Brachyceros (70 nach David-Schaffis) nähert, übertreffen die ersten drei selbst die von *Rütimeyer* für das große Hausrind mitgeteilten (80) beträchtlich. Mit 103 mm wird schon das Maß von Bos primigenius erreicht. — Vom distalen Teile des Unterarmes sind 5 Exemplare vorhanden. Die volle Breite der Gelenkfläche (Ulna + Radius) zeigt folgende Maße: No. 1—80; 2—76; 3—61,5; 4—61,5 und 5—59 mm. *Rütimeyer* gibt für ein Hausrind großer Rasse 83 mm, *David* für Brachyceros von Schaffis 62 mm an. Man erkennt an den mitgeteilten Neuenheimer Maßen also auch wieder Abstufungen von der Primigenius- bis zur Brachycerosgröße. Die Facetten des Karpalgelenkes erscheinen bei der größeren Rasse übrigens weniger scharf abgegrenzt und seichter als bei der kleineren Form. Vom Metacarpus sind zwei proximale Enden erhalten, die ausgesprochenes Brachycerosgepräge zeigen; die Breite der Gelenkfläche erreicht nicht ganz 60 mm. Die vorliegenden neun distalen Enden vom Metacarpus weisen folgende Epiphysenbreite auf: 59, 60, 60,5, 61, 64, 65, 66, 71 und 72 mm. Letztere beiden Zahlen übertreffen sogar das von *Nörner* für das Simmentaler Rind angegebene Maß (79), während die übrigen sich dem Brachycerostypus nähern bezw. anschließen. Wir haben noch einiger Phalangen Erwähnung zu tun, und zwar drei erster (Fesselbein)

Digitized by Google

und zwei dritter (Klauenbein), die gleichfalls durch den Größenunterschied dartun, daß bei den Neuenheimer Neolithikern außer einer Mischform ein größeres schweres und ein kleineres zierliches Hausrind vertreten war.

Was die Becken-Gliedmaßen anbetrifft, so liegt vom Beckengürtel selbst nur ein 17 cm langes Fragment des linken Hüftbeines vor mit teilweise erhaltener Pfanne; es ist von mäßiger Größe. — Vom proximalen Ende des Femur ist nur ein Bruchstück vorhanden, dessen Kopf einen Durchmesser von 47 mm aufweist gegenüber 50 beim Hausrind großer Rasse nach *Rütimeyer*. — Vom distalen Ende des Femur liegen zwei Exemplare vor und die Hälfte eines dritten mit Condylus medialis von bedeutenden Dimensionen. Dieses Stück ist zu näherer Untersuchung nicht mehr geeignet; dahingegen gestatten die beiden ersteren noch die Feststellung der Breite des unteren Kopfes zwischen den Condylen, die bei dem einen 96 und bei dem andern 87 mm beträgt. Es sind dies niedrige Zahlen im Vergleich zu dem von *Rütimeyer* angegebenen Maß (110 mm) für das Hausrind großer Rasse.

Von der Tibia sind nur zwei proximale Teile erhalten, die in der Breite die von *Rütimeyer* für besagten Bos taurus angeführte Zahl erreichen. Der mit dem Astragalus artikulierende Teil der Tibia ist in fünf Exemplaren vertreten. Nachstehend die Maße:

	Neuenheim					Bos primigenius nach *Rütimeyer*.	Bos taurus*) nach *Rütimeyer*.	Bos brachyceros Schaffis nach *David*.
	1.	2.	3.	4.	5.			
Volle Breite des unteren Kopfes . .	64,5	64	63,5	60	64	76–82	67	62
Breite des Gelenkes für den Astragalus	43	45	41,5	40,5	44	52–53	47	43

*) Die Maße, welche *Rütimeyer* in seiner Fauna der Pfahlbauten für Bos taurus anführt, sind, wie a. a. O. S. 78 von ihm bemerkt, „an einem sehr großen Skelett der Hauskuh" genommen.

Die danebengesetzten Werte lassen erkennen, daß die Dimensionen der fünf Tibiae von Neuenheim sich nur wenig von denjenigen des Torfrindes entfernen. Damit stimmt auch die zierliche Bildung des stumpfen Fortsatzes am vorderen Rande des Schraubenkammes und des distal gerichteten spitzen Fortsatzes des medialen Knöchels. Von No. 1 ist der erhaltene Teil der Diaphyse zugespitzt und wohl zu einem Geräte hergerichtet.

Digitized by Google

Die Astragali weisen folgende Maße auf:

	Neuenheim.					Brachyceros Pfahlbau Würmsee nach *Naumann.*	Primigenius-Rasse Pfahlbau Würmsee nach *Naumann.*	Bos taurus nach *Rütim.*	Mittelform zwischen Frontosus u. Brachyceros Lattrigen nach *David.*	Frontosus*) Simmental *Nörner.*
	1.	2.	3.	4.	5.					
Volle Höhe an der äußeren Seite . .	78,5	76	71	70	68	52–58	63–74	74	74	80
Volle Höhe an der inneren Seite . .	70	68	66	64	62	48–51	58–70	66	69	72
Breite der oberen Gelenkrolle . .	46	48	40 (!)	40	40	32–36	41–43	43	43	50
Breite der unteren Gelenkrolle . .	48	47	42 (!)	41	40,5	32–36	42–49	45	47	52
Größte Breite der hint. Gelenkfläche	35,5	30	28,5	26,5	26,5	24–27	32–34	28	33	—
Volle Dicke (in der Mitte der inneren Seitenflächen gemessen) . . .	38	38	34	32	32,5	26–28	31–41	40	37	42

*) Die Maße sind genommen von dem in der Veterinäranatomie in Bern aufgestellten Skelett eines rassereinen Frontosusrindes (Simmentaler), das von *Nörner* in einer Schrift „Das Fleckvieh der Schweiz", Berlin 1893, eine eingehende Beschreibung erfahren hat.

Wir haben daneben Vergleichswerte gesetzt, wonach die Dimensionen von Neuenheim 1—5 beträchtlich diejenigen vom Brachyceros der Pfahlbauten am Würmsee übertreffen und sich den Zahlen für die Rinder großer Rasse anschließen.

Vom Calcaneus sind nur zwei Exemplare erhalten, die folgende Maße zeigen:

	Neuenheim.		Bos primigenius *Rütimeyer.*	Bos taurus *Rütimeyer.*	Bos taurus primigenius Pfahlbau Würmsee *Naumann.*	Bos brachyceros. Pfahlbau Würmsee *Naumann.*	Bos brachyc. Schaffis *David.*
	1.	2.					
Größte Länge	140,5	134	173—195	166	124—156	103—117	119
Länge des Tuber am oberen Rand . . .	90,5	86	114—129	112	77—96	64—72	75
Größte Höhe desselben an seiner Basis . .	41,5	39	61—64	54	46—53	33—39	40
Volle Höhe des Process. lateralis extern.	54	45	64—68	54	50—57	42—45	48
Länge desselben am obern Rand	50,5	—	61—65	57	44—46	41—43	44

Hiernach entspricht der Calcaneus Neuenheim 1 annähernd demjenigen des Primigeniusrindes aus dem Pfahlbau des Würmsees. Der ganze Bau dieses, den Hebelarm für die Streckung

Digitized by Google

des Sprunggelenkes bildenden Knochens der Hinterfußwurzel ist sehr kräftig und unterscheidet sich auf den ersten Blick von dem Brachyceros Calcaneus. Neuenheim 2 nähert sich dagegen letzterem in den Verhältnissen und weist auf ein Kreuzungsprodukt beider Rinderformen hin.

Vom Metatarsus liegen ein vollständig erhaltenes Exemplar, ein proximales Ende und 12 distale Epiphysen vor. Von ersterem geben wir folgende Maße:

	Neuenheim. 1.	Neuenheim. 2.	Frontosus Simmental *Nörner.*	Bos taurus primigenius Pfahlbau Würmsee.	Bos brachyceros Pfahlbau Würmsee.	Bos brachyceros Schaffis *David.*
Länge des Metatarsus an der Innenseite	205	—	238	192–200	178–200	218–225
Volle Breite der oberen Gelenkfläche	47	51	59	37–42	27–33	40–44
Breite der unteren Gelenkfläche	58	—	65	50–52	38–44	46–55
Breite der Diaphyse in der Mitte	27	30	34	24–28	18–22	23–27
Umfang der Diaphyse . .	99	103	—	—	—	—

Die distalen Enden der übrigen Metatarsi zeigen folgende Breite der Gelenkfläche: 52, 55, 56, 58 (vier Exemplare), 59, 62, 63, 64 und 65 mm. — Die Typen, welche noch das alte Gepräge des Torfrindes sich erhalten haben, sind also offenbar spärlich vertreten und es zeigen sich auch hier meist größere Formen.

Fassen wir noch einmal kurz das Ergebnis unserer Untersuchung der von Neuenheim aufgefundenen Reste des Rindes zusammen, so finden wir, daß uns meist Kreuzungsprodukte zwischen Primigenius und Brachyceros mit überwiegendem Anteil des ersteren Typus entgegentreten. Daneben erscheint aber schon die Brachycephalusrasse, die von *Wilckens* auf Grund von Pfahlbaufunden im Laibacher Moor aufgestellt wurde. Nur ganz vereinzelt zeigen sich typische Brachyceros- und Primigeniusformen, ein Beweis, daß die Züchtung des Rindes schon viele Stadien zurückgelegt hatte, als diese Wohnstätten am Neckar besiedelt wurden. Hiermit stimmt auch durchaus die zeitliche Stellung, die wir vom archäologischen Standpunkte aus denselben zuweisen müssen. Es ist das Spätneolithikum, dem die Pfahlbauten von Lattrigen, Lüscherz, Vinelz, Sutz am Bieler See und Font am Neuenburger See angehören, in welchen schon teilweise das Kupfer erscheint, während sich am Mittelrhein ein südlicher

Digitized by Google

Einfluß u. a. durch das Auftreten der großhörnigen Ziege bemerkbar macht.

Von Bovinen aus den neolithischen Niederlassungen bei Unter-Grombach liegen leider nicht, wie von Neuenheim, die diagnostisch so wichtigen Cranialteile vor, die uns über Stirn und Hornzapfen Auskunft geben; ein 75 mm langes Fragment von letzterem, das wir der Form und den Dimensionen zufolge dem Torfrinde zuweisen, und ein Oberkieferfragment, das ist alles, was vom Gehirnschädel erhalten ist. Auch vom Unterkiefer liegt nur spärliches Material vor, die übrigen Knochenrelikte, mit Ausnahme eines ersten Halswirbels und eines Rippenfragments, stammen von den Gliedmaßen.

Wenn auch gewiß der Zufall eine große Rolle spielt bei der Erhaltung der verschiedenen Skeletteile und auch andere Faktoren, wie die Festigkeit des osteologischen Materials sowie die Beschaffenheit des Erdbodens, in welchem es gelagert ist, in Rechnung zu stellen sind, so sprechen bei einer solchen Verschiedenheit zwischen den uns von Neuenheim und von Unter-Grombach überlieferten Skeletteilen doch offenbar auch andere Umstände mit, welche kulturhistorisch nicht ohne Interesse sind, insofern dadurch eine andere Methode der Schlachtung und Verwertung der einzelnen Teile des Rindes, bezw. der Knochen angenommen werden darf. Letzteren Fall haben wir Gelegenheit, an den zu Geräten hergerichteten Stücken von Unter-Grombach zu beobachten. So sind die Schulterblätter des Rindes offenbar als Spaten oder Hacken verwendet, indem mehr als der dritte Teil des distalen Endes abgeschrägt und die Fossa glenoidalis durch ein 30×25 mm großes, rundovales Loch zur Aufnahme eines Stieles geeignet gemacht wurde. Ferner zeigen mehrere Exemplare des ersten Zehengliedes (Phal. I) eine 30×25 mm große rundovale Durchbohrung, die dorsal-volar angebracht ist und dem Stielloch eines Hammers gleicht. Da die so bearbeiteten Phalangen an ihren Gelenkflächen aber keine Spuren tragen, die darauf hinweisen, daß sie als Hämmer benutzt sind, so sind wir geneigt, diese Objekte als Fibulae nach Analogie der paläolithischen anzusehen, die dazu dienten, vermittelst zweier durch das Loch gesteckter, an einer Schnur befestigter Querhölzchen einen über die Schulter geworfenen Fellmantel vorn auf der Brust zusammenzuhalten. Da sich die Mehrzahl der Phalangen auf einem

Digitized by Google

Haufen vorfand, so ist anzunehmen, daß man diese für den gleichen Zweck aufhob.

Von den zu unserer Verfügung stehenden 8 Unterkieferfragmenten sind nur drei für die Rassendiagnose verwendbar, die übrigen rühren von zu jugendlichen Individuen her oder sie sind zu fragmentarisch. Von No. 1 ist der horizontale Ast von dem etwas abgebröckelten Incisivrande bis zu dem noch nicht ganz ausgebildeten und beschädigten dritten Molar erhalten, leider aber der untere Rand unter der Backzahnreihe abgeschlagen, ebenso wie bei Fragment No. 2. Von diesem ist nur der obere Rand mit den drei Molaren und der Ansatz zum aufsteigenden Aste erhalten. Von No. 3 ist der horizontale Ast von P. 1 bis zum Ende von M. 2 vorhanden. Folgende Maße ließen sich noch feststellen:

	Bos primigenius Unter-Grombach.			Bos primigenius			Bos taurus	
	Bos taurus primigenius Unter-Grombach.			Moosseedorf nach *Rütimeyer.*	*Goethe.*	*Nordmann* und *H. v. Meyer.*	Simmental nach *Rütimeyer.*	Friesland
	1.	2.	3.					
Länge vom hinteren Ende der Zahnreihe bis zum Incisivrand . . .	—	—	—	340	—	—	285	315
Länge der Backzahnreihe	über 169	—	—	170	—	163–170	151	150
M 3 Länge . . .	noch nicht ganz durchgebrochen und defekt	37	—	49	46	47	39	41
M 3 Breite . . .		15	—	20	—	—	11	16
M 2 Länge . . .	35,5	25,5	29	31	31	31	28	27
M 2 Breite . . .	16,5	15,5	15	20	—	—	13	16
M 1 Länge . . .	29	24	25	(26)	26	—	26	24
P 1—3 Länge . .	66	—	—	(60)	—	—	55	50

Wir haben daneben wieder Vergleichswerte gesetzt. Danach erweist sich Unter-Grombach 1 als Bos primigenius. Die Länge der Backzahnreihe entspricht nahezu derjenigen des Ur von Mooseedorf, trotzdem das Tier nicht ausgewachsen war, wie der dritte, noch nicht ganz entwickelte Molar dartut; auch die Länge P 1—3 ist sehr beträchtlich. Die Backzähne charakterisieren sich auch durch die vertikale Stellung, worin sie sich von Brachyceros wesentlich unterscheiden. Der zentrale Teil ist sehr kräftig, die peripherischen Teile sind schwach ausgebildet. Unter-Grombach 2 und 3 gehören dagegen nicht der wilden Form des Bos primigenius,

Digitized by Google

sondern der zahmen an, wie die Dimensionen der Molaren zeigen. Ein anderes Unterkieferfragment und einige lose Molaren zeigen dagegen Brachycerosgepräge.

Die Maße des Atlas sind folgende:

	Bos taurus primigenius Unter-Grombach.	Bos primigenius Moosseedorf nach *Rütimeyer.*	Bos primigenius nach *Nordmann.*	Bison priscus nach *Rütimeyer.*	Bos taurus primigenius nach *Rütimeyer.*
Länge des Körpers . . .	40	56	56	45–53	43
Länge des oberen Bogens	55	65	70	77	65
Volle Flügelbreite . . .	150	255	240	198–210	166
Gerade Längenausdehnung der Flügel	ca. 95	147	136	107–116	115
Querausdehnung der vorderen Gelenkfläche . .	96	150	—	120–130	108
Höhe derselben in der Mitte	45	71	—	69	52
Querausdehnung der hinteren Gelenkfläche . .	94,5	115	144	110–120	101
Höhe derselben mit dem Bogen	75	88	—	90	80
Volle Höhe des Atlas mit oberem und unterem Höcker	81,5	116	—	103–110	88
Höhe des Wirbelkanals hinten	47	56	—	54	47
Quere Öffnung desselben hinten	48	52	—	51–54	48

Die zum Vergleich beigesetzten Werte zeigen, daß von Unter-Grombach der Atlas eines Individuums vorliegt, das sich in den Dimensionen einem Hausrinde großer Rasse nähert. Allerdings bleiben die ersten neun Zahlen ziemlich weit hinter den von *Rütimeyer* für letzteres angegebenen zurück. Die hintere Höhe des Wirbelkanals und die quere Öffnung desselben sind aber die gleichen.

Was das Gliedmaßenskelett anbelangt, so herrschte bei den Neolithikern von Unter-Grombach dieselbe Gepflogenheit wie in Neuenheim, die Röhrenknochen in der Mitte zu zerschlagen, um zu dem Knochenmark zu gelangen; es sind uns aus diesem Grunde auch so wenige ganze Knochen überliefert. — Wir wollen die charakteristischen Stücke eingehender betrachten und beginnen mit den Schultergliedmaßen.

Von der Skapula des Rindes, die, wie bereits erwähnt, als Spaten oder Hacke verwendet wurde, sind sieben distale Enden vorhanden; an einigen derselben stellten wir folgende Maße fest:

Digitized by Google

	Unter-Grombach.				Brachyceros Schaffis *David.*	Frontosus Simmental *Nörner.*	Bos primigenius Font | Worms Eigene Messung.	
	1.	2.	3.	4.				
Größter Durchmesser des Halses	—	58,5	58	44	36(?)	—	84	83
Querdurchmesser der Gelenkgrube	58	56,5	—	—	46	55	70	69
Längsdurchmesser der Gelenkgrube	65,5	62,5	58,5	48	47	60	80	83

Danach übertreffen No. 1 und 2 die Dimensionen des Simmentaler Frontosus, stehen aber noch weit hinter denjenigen von Bos primigenius zurück. Unter-Grombach No. 4 dürfte auch in Anbetracht seiner ganzen zierlichen Gestaltung dem Torfrinde angehören; die von *David* angegebene Zahl für den größten Durchmesser des Halses scheint auf einem Irrtum zu beruhen, da wir bei allen von uns gemessenen Schulterblättern des Rindes zwischen diesem Maß und dem Längsdurchmesser der Cavitas glenoidalis stets nur einen geringen Unterschied feststellen konnten.

Vom distalen Teile des Humerus ist ein Exemplar gut erhalten, drei weitere fragmentarisch. An folgenden ließen sich noch Maße nehmen:

	Unter-Grombach			Taurus *Rütimeyer.*	Bos primigenius *Rütimeyer.*	Bison *Rütimeyer.*
	1.	2.	3.			
Längendurchmesser der Gelenkrolle	—	—	72	83	104	93—95
Durchmesser derselben am inneren Rand	51	49	43	46	63	59—60
Durchmesser in der mittleren Rinne	—	—	32	37	48—51	40—44
Durchmesser auf der mittleren Erhöhung	—	—	34	43	53—60	46—48
Durchmesser am äußeren Rand	—	—	28,5	31	40—50	37—39

Danach übertreffen No. 1 und 2 die von *Rütimeyer* für das Hausrind großer Rasse angegebenen Dimensionen, während No. 3 ziemlich weit dahinter zurückbleibt.

Der proximale Teil eines Radius zeigt eine Breite der oberen Gelenkfläche (70 mm), die mit der von *David* für ein Brachycerosrind angegebenen völlig übereinstimmt. Sie paßt auch genau zu der Gelenkrolle des vorgenannten Humerus Unter-Grombach No. 3. Ferner entsprechen zwei Ulnafragmente in ihren Dimensionen

Digitized by Google

dem Torfrinde ebenso wie drei Fragmente des distalen Teiles des Unterarmes (Ulna + Radius), deren Breite der Gelenkfläche zwischen den Condylen gemessen nur 68,5, 63 und 55 mm beträgt, während *Rütimeyer* für ein Hausrind großer Rasse 83 mm angibt.

Vom Metacarpus liegen zwei vollständige Exemplare vor, sowie drei proximale Teile und zwei distale (hiervon ein jugendliches). Folgendes sind die Maße:

	Unter-Grombach						Brachyceros Schaffis *David.*
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Länge an der Innenseite	187	182	—	—	—	—	174—190
Volle Breite der oberen Gelenkfläche	über 55	55	59,5	57,5	57	—	53—60
Breite der unteren Gelenkfläche	58,5	55	—	—	—	55	60—64
Breite der Diaphyse in der Mitte	30	29	34	—	32,5	—	32—33

Diese Zahlen bewegen sich alle innerhalb der von *David* für das Torfrind von Schaffis angegebenen Grenzen.

Vom Becken sind drei Fragmente vorhanden und zwar jeweils das Acetabulum mit abgebrochenen Teilen der dasselbe bildenden Hüftbeinknochen. Man kann aus den Dimensionen auf das Vorhandensein einer größeren und einer kleineren Rasse schließen.

Vom proximalen Ende des Femur liegt nur ein Fragment mit Gelenkkopf vor, das von einem jungen Tiere stammt. Ein vorhandenes distales Femurende ist stark beschädigt; die Größenverhältnisse desselben sprechen für Brachyceros.

Vom distalen Ende der Tibia sind vier Exemplare zur Verfügung, die folgende Maße aufweisen:

	Unter-Grombach				Bos primigenius *Rütimeyer.*	Bos taurus *Rütimeyer.*	Bos brachyceros Schaffis *David.*
	Bos primigenius	Bos brachyceros					
	1.	2.	3.	4.			
Volle Breite des unteren Kopfes	ca. 80	62,5	62,5	über 60	76—82	67	62
Breite des Gelenkes für den Astragalus . . .	über 50	42,5	42,5	43	52—53	47	43

Danach gehört Unter-Grombach 1 dem Ur an, während No. 2 bis 4 vom Torfrinde herrühren; bei No. 4 ist die Epiphyse noch nicht vollkommen mit der Diaphyse verschmolzen.

Vom Astragalus sind 13 Exemplare erhalten, die folgende Dimensionen zeigen:

Digitized by Google

	Unter-Grombach													Bos primigenius *Rütimeyer*	Bison *Rütimeyer*	Bos taurus primigenius	Brachyceros
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.			Pfahlbau	Würmsee
																Naumann	
Volle Höhe an der äußeren Seite . .	73	67,5	67	66	64,5	64	63	63	63	62	62	57	55	83—89	87	63—74	52—58
Volle Höhe an der inneren Seite . .	64	62	61	58	59	59,5	59	56	57	56	54	52	51	72—78	80	58—70	48—51
Breite der oberen Gelenkrolle . .	40	40	38	42	39	41,5	35,5	39	40	37,5	37,5	35,5	34,5	51—58	48	41—43	32—36
Breite der unteren Gelenkrolle . .	41	41	38	42	38	39	40	38,5	40	35	38	36	34,5	52—56	51	42—49	32—36
Größte Breite der hint. Gelenkfläche	ca. 28	28	27,5	—	—	—	—	25	—	—	25	—	22,5	36—40	38	32—34	24—27
Volle Dicke (in der Mitte der inneren Fläche gemessen)	34	36	36	37	32	33	32	33	33,5	32	32,5	31	27	46—51	48	31—41	26—28

Digitized by Google

Hiervon schließen sich No. 1—11 den von *Naumann* für die kleine Primigeniusrasse der Pfahlbauten des Würmsees angegebenen Dimensionen an, während No. 12 und 13 ein Brachycerosgepräge aufweisen.

Rütimeyer mißt dem Astragalus des Rindes unserer Ansicht nach eine zu große Bedeutung bei, wenn er demselben gute Anhaltspunkte zur Erkennung der Spezies zuerkennt. Die Variationsbreite ist, wie die vom Autor für Bos primigenius angeführten Zahlen dartun, eine sehr große, so daß dieselben teils mit denen für Bison zusammenfallen, teils sich ihnen außerordentlich nähern. Ganz besonders stark variieren die Maße bei dem Astragalus des Hausrindes, wie die von uns gemessenen dreizehn Exemplare beweisen. Während wir sonst in Unter-Grombach fast ausnahmslos eine große (Primigenius-) Rasse und eine kleine brachycere antreffen, sind in diesen Knochen nahezu alle Übergänge gegeben. Wir sind geneigt, diese außerordentliche Variationsfähigkeit des eigentlichen gelenkbildenden Knochens der Hinterfußwurzel auf die individuelle Lebensweise der betreffenden Tiere zurückzuführen, die ja bei den Haussäugern, je nachdem ihnen mehr oder weniger Freiheit gelassen wird, sehr verschieden ist.

Vom Calcaneus sind zwei Exemplare und ein Fragment vorhanden, die folgende Maße aufweisen:

	Unter-Grombach			Bos primigenius *Rütimeyer*	Taurus *Rütimeyer*	Bos taurus prim.	Bos brachyceros	Bos brachyceros Schaffis *David.*
	1.	2.	3.			Pfahlbau Würmsee. *Naumann.*		
Größte Länge	131,5	125,5	—	173–195	166	124–156	103–117	119
Länge des Tuber am obern Rand	84,5	83,5	—	114–129	112	77–96	64–72	75
Größte Höhe desselben an seiner Basis	43	39	40,5	61–64	54	46–53	33–39	40
Volle Höhe des Process. lateralis extern. . . .	54,5	über 49	51	64–68	54	50–57	42–45	48
Länge desselben am obern Rand	50,5	46,5	49	61–65	57	44–46	41–43	44

Hiernach entspricht der Calcaneus des Rindes von Unter-Grombach noch am meisten denjenigen der relativ kleinen Primigeniusrasse aus den Pfahlbauten des Würmsees, wie dies auch bei dem größeren Teile der Astragali dieses Fundortes zutrifft. Bei der Spärlichkeit des Materials spielt der Zufall eine große

Digitized by Google

Rolle, so daß wir über die Variationsbreite dieses charakteristischen Knochens der Hinterfußwurzel beim Unter-Grombacher Hausrinde nicht genügend unterrichtet sind.

Der Metatarsus ist durch einen proximalen Teil (Breite der Gelenkfläche 53,5 mm) und durch eine distale Epiphyse (Breite der Gelenkfläche 57,5 mm) vertreten, die beide ein Primigeniusgepräge aufweisen. Die ferner vorhandenen vier proximalen Enden sind zu fragmentarisch, als daß sie eine Messung ermöglichen, sie weisen einen zierlichen Bau auf, wie er dem Torfrind eigen ist.

Von den Phalangen sind 93 vorhanden. *Rütimeyer* hat die Zehenglieder der Wiederkäuer und insbesondere des Rindes in seiner Fauna der Pfahlbauten beschrieben. Danach sind die ersten und zweiten Phalangen am Vorderfuß immer platter (in dorsal-volarer Richtung zusammengedrückt), vorn flacher und breiter, nach vorn weniger verjüngt, als am Hinterfuß. Aber auch an den Gelenkflächen und anderen Einzelheiten sind die 24 Fingerglieder eines Wiederkäuers, namentlich wenn man rezentes Vergleichsmaterial zur Hand hat, wohl zu unterscheiden; allerdings sind, wie auch wir zu beobachten Gelegenheit fanden, die individuellen Schwankungen sehr beträchtliche.

Von den Zehengliedern der Bovinen von Unter-Grombach zeichnen sich folgende durch beträchtliche Dimensionen aus, welche, wie die beigesetzten Vergleichswerte zeigen, die von *Rütimeyer* mitgeteilten Zahlen für **Bos primigenius** meist erreichen, und zum Teil noch übertreffen:

	Bos primigenius Unter-Grombach.					Bos primigenius		Bison	Taurus
						Moosseedorf	Robenhausen		
	1.	2.	3.	4.	5.	nach *Rütimeyer*.			
Erste Phalangen. Vorderfuß.									
Mittlere Länge an der dorsalen (konvexen) Seite*)	70	73,5	69	69	75	69	66-71	—	62
Mittlere Breite des Mittelstücks	37	36	38	35	37,5	36	35-39	31	32
Mittlere Breite des proximalen Gelenkes	39,5	37	37	35,5	32,5	38	36-39	—	30
Mittlere Breite des terminalen Gelenkes	39	35,5	36,5	32	32	—	—	—	—
Höhe der sagittalen Rinne des proximalen Gelenkes	35	33	32	33,5	—	—	—	—	—
Höhe der sagittalen Rinne des distalen Gelenkes	26,5	25	25,5	26	25,5	—	—	—	—

Digitized by Google

	Bos primigenius Unter-Grombach.					Bos primigenius		Bison	Taurus
	1.	2.	3.	4.	5.	Moossedorf	Robenhausen		
						nach *Rütimeyer*			
Hinterfuß.									
Mittlere Länge an der dorsalen (konvexen) Seite*)	64	65,5	69	—	—	70	66–72	68	62
Mittlere Breite des Mittelstücks	31	32	26,5	—	—	31	30–33	32	26
Mittlere Breite des proximalen Gelenkes	32	32	27	—	—	32	31–33	31	26
Mittlere Breite des terminalen Gelenkes	31	31	26	—	—	—	—	—	—
Höhe der sagittalen Rinne des proximalen Gelenkes	27,5	27,5	27	—	—	—	—	—	—
Höhe der sagittalen Rinne des distalen Gelenkes	22	23	20	—	—	—	—	—	—
Zweite Phalangen.									
Vorderfuß.									
Mittlere Länge an der dorsalen (konvexen) Seite	49	48,5	51,5	49	49	45	41–44	42	36
Mittlere Breite des Mittelstücks	38	36	35	35	34,5	30	29–31	26–28	28
Mittlere Breite des proximalen Gelenkes	42,5	40	39,5	32,5	29	36	36–38	34–35	32
Höhe des distalen Gelenkes	40	39,5	37,5	35	36	—	—	38	40
Hinterfuß.									
Mittlere Länge an der dorsalen (konvexen) Seite	48,5	45,5	—	—	—	—	—	44–47	41
Mittlere Breite des Mittelstücks	31	32,5	—	—	—	—	—	26	25
Mittlere Breite des proximalen Gelenkes	36,5	37	—	—	—	—	—	35	31
Höhe des distalen Gelenkes	36,5	34	—	—	—	—	—	—	33

*) Vom oberen Rande der sagittalen Rinne des proximalen Gelenkes bis zur Mitte der sagittalen Furche des distalen Gelenkes gemessen.

Während bei den vorgenannten Phalangen größerer Dimension eine Unterscheidung zwischen Vorder- und Hinterfuß zu bewerkstelligen war, stößt man bei entsprechender Bestimmung der Zehenglieder der kleinen Bovinenformen, sobald sie nicht jeweils von einem Individuum herrühren, auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Wir haben auch sämtliche übrigen von Unter-Grombach vorliegenden Bovinen-Phalangen nach obigem Schema gemessen, woraus wir einige Daten mitteilen. Danach sind vorhanden, das

Digitized by Google

Maß der mittleren Länge an der dorsalen (konvexen) Fläche genommen:

Erste Phalangen-Länge	60	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46 mm
	1	1	1	1	4	4	4	7	5	4	3	1	3	1 Exempl.

Zweite Phalangen-Länge	40	39	38	37	36	35	34	32	31 mm
	3	4	1	3	5	3	2	1	2 Exemplare.

Rütimeyer gibt für die Länge der Phal. I. von Bos taurus, Vorder- und Hinterfuß, 62 mm und für diejenige von Phal. II.: Vorderfuß 36, Hinterfuß 41 mm an. Danach würden die vorstehend angeführten ersten Phalangen von Unter-Grombach zum größeren Teile in den Dimensionen weit hinter *Rütimeyers* Rind großer Rasse zurückbleiben, während die zweiten Phalangen das betreffende Maß teilweise erreichen.

Da die Phalangen der Bovinen, wie schon oben bemerkt, als Gerät Verwendung fanden, und man hierbei offenbar eine Auswahl traf, so können sie uns auch kein zuverlässiges Bild über die Zusammensetzung des Rinderbestandes bei den Neolithikern von Unter-Grombach gewähren. Ferner erkennen wir daran, daß von Bos primigenius zahlreiche Phalangen vorliegen, während uns sonst sehr wenig osteologisches Material von diesem Tiere überliefert ist, wie lückenhaft doch diese Dokumente, insbesondere in Bezug auf die wild lebenden Tiere aus jener Zeit sind.

Wir hatten bereits früher Gelegenheit auf dem neolithischen Gräberfeld der Rheingewann von Worms (113) das Torfrind festzustellen, das wir auch unter den Knochenrelikten aus einer Trichtergrube der gleichen Periode bei Schwabsburg in Rheinhessen antrafen. In der neolithischen Wohngrube von Monsheim fanden sich außerdem vier Wirbelfragmente eines Rindes kleiner Rasse; desgleichen ein Calcaneus, der an seiner Basis 40 mm hoch ist, was mit dem von *David* für Brachyceros (Schaffis) mitgeteilten Maße stimmt. Auch das distale Ende eines Metatarsus und eine Phal. I. zeigen sehr grazile Verhältnisse. Bos taurus primigenius gehören dagegen an ein Astragalus, dessen volle Höhe an der äußeren Seite 71,5 und an der inneren Seite 65 mm beträgt, sowie zwei Zehenglieder (Phal. I. und II.), deren Größenverhältnisse sich ebenfalls den von *Rütimeyer* für das Rind großer Rasse angegebenen Zahlen anschließen.

Auch zwei obere Molaren (M. 1 und 2) rühren augenscheinlich vom Bos taurus primigenius her. Es würde freilich auch Bison europaeus in Betracht kommen, da von diesem,

Digitized by Google

wie wir später zeigen werden, ein zweites Zehenglied von diesem Fundorte vorliegt. Die Unterscheidung einzelner Zähne von Bisonten und Hausrindern großer Rasse ist, wie schon *Rütimeyer* bemerkt, ziemlich schwierig. Zahlenangaben reichen nicht aus, sobald nicht größere Zahnpartien vorliegen. Der Gesamtcharakter ist hier ausschlaggebend. Das Bisongebiß trägt nach *Rütimeyer* ein auffallend kompakteres Gepräge als das Gebiß von Primigenius und Taurus; die Umrisse sind an den Zähnen des Oberkiefers und Unterkiefers weit quadratischer, die Zahnhälften nur schwach voneinander abgeschnürt, die accessorischen Schmelzsäulen treten an den Unterkieferzähnen kaum, an denjenigen des Oberkiefers gar nicht aus dem Umriß der Zahnkrone hervor. Die Schmelzschlingen sind in allen Altersstufen bei Bison einfacher als bei Primigenius und Taurus und namentlich auch die Stärke der Emailbekleidung ist bei Bison stärker, als bei den Taurinen.

Wenn wir alle diese Merkmale berücksichtigen, so müssen wir uns doch für das Hausrind großer Rasse entscheiden, worin uns namentlich auch ein Vergleich der beiden Monsheimer Molaren mit rezentem Material bekräftigt. Insbesondere erscheint uns der Zahnschmelz schwächer als bei Zähnen vom Wisent.

Unter den von dem neolithischen Wohnplatze von Flomborn stammenden Tierresten ist Bos taurus primigenius und brachyceros vertreten; ersterer in einem distalen Metacarpusende, das 72 mm breit ist und also noch die von *Nörner* für das Simmentaler Frontosusrind angegebenen Dimensionen übertrifft. Hierher scheint auch das Fragment eines Hornzapfens von 55 bezw. 46,5 mm Basaldurchmesser und ein unterer Molar eines jugendlichen Individuums zu gehören, während das Torfrind durch einen proximalen Femurteil repräsentiert wird, dessen Kopf nur 45 mm Durchmesser aufweist.

Der neolithische Wohnplatz von Monsheim lieferte an Resten des Bos taurus primigenius ein Oberkieferfragment und zwei distale Tibiaenden. Die volle Breite des unteren Kopfes der letzteren, die 66 resp. 67,5 mm beträgt, und die Breite des Gelenkes für den Astragalus, welche 45,5 resp. 46,5 beträgt, stehen den von *Rütimeyer* für ein Rind großer Rasse angegebenen Maßen nur wenig nach.

Von dem neolithischen Wohnplatze von Osthofen liegen folgende Knochenrelikte des Rindes vor: Ein Unterkiefer-

Digitized by Google

fragment (Osthofen No. 1), an dem sich noch folgende Maße feststellen lassen:

	Bos taurus primigenius Osthofen.			Taurus Friesland *Rütimeyer.*	Taurus Simmental	Bison *Nordmann.*	Bison Robenhausen *Rütim.*
	1.	2.	3.				
M 3 Länge	—	39,5	39	41	39	42	42
Breite	—	15,5	13,5	16	11	—	17,5
M 2 Länge	27	—	—	27	28	27	27
Breite	16	—	—	16	13	—	17,5
M 1 Länge	23,5	—	—	24	26	22	23
P 1—3 Länge	51,5	—	—	50	55	57	50

Zu diesem Unterkiefer scheint auch ein loser dritter Molar (Osthofen No. 2) zu gehören, der genau in Farbe und Aussehen mit M 2 übereinstimmt, während ein anderer noch vorhandener dritter Molar (Osthofen No. 3) offenbar von einem anderen Individuum stammt.

An allen diesen Zähnen ist ebenso wie an zwei ferner erhaltenen oberen Molaren der Primigenius-Charakter gut ausgeprägt. Die Maße von Osthofen No. 1 stimmen am besten mit denjenigen eines Friesländer Hausrindes großer Rasse. Bei den losen Molaren (Osthofen No. 2 und 3) tritt die Differenz gegenüber Bison, der ebenfalls in diesem Fundorte, wie wir zeigen werden, vertreten ist, deutlich zutage.

Von den Vordergliedmaßen sind zwei distale Humerusteile erhalten, welche noch die Feststellung folgender Maße gestatten:

	Bos taurus primigenius Osthofen.		Bos taurus brachyceros Taurus *Rütimeyer.*
	1.	2.	
Längsdurchmesser der Gelenkrolle	80,5	76,5	83
Durchmesser derselben am innern Rand	ca. 47,5	45,5	46
Durchmesser derselben in der mittleren Rinne	36,5	—	37
Durchmesser derselben auf der mittleren Erhöhung	45	—	43
Durchmesser derselben am äußeren Rand	34	—	31

Hiernach nähert sich Osthofen No. 1 den von *Rütimeyer* für das Hausrind großer Rasse angegebenen Zahlen, während No. 2

Digitized by Google

dahinter zurückbleibt und auch in den Epicondylen der Rückseite des distalen Humerusgelenkes, sowie in dem Ansatz des Corpus humeri zierliche, dem Torfrinde entsprechende Verhältnisse aufweist.

Von der Ulna ist ein Bruchstück des oberen Endes erhalten, das folgende Maße zeigt:

	Osthofen.	Taurus *Rütimeyer.*	Frontosus Simmental *Nörner.*	Brachyceros Schaffis *David.*	Bison Robenhausen *Rütimeyer*
Länge des Olecranon am vorderen (oberen) Rande einschließlich d. Höckers	107	125	110	95	130
Geringste Breite desselben	55,5	56	—	52	70—75

Demnach übertrifft die Osthofener Ulna in den Dimensionen diejenige des Torfrindes und nähert sich derjenigen des Simmentaler Frontosus. Die von *Rütimeyer* angegebene Zahl für die Länge des Taurus-Olecranon steht in auffälligem Mißverhältnis zu der von ihm angegebenen Breite (56 mm), so daß wir hier ein Versehen vermuten.

Von den beiden vorhandenen distalen Metacarpusenden zeigt das eine eine Breite von 68,5 mm und nähert sich hierin dem Simmentaler Rinde, das andere mißt nur 60 mm und entspricht wieder dem Brachyceros.

Vom Becken ist das Bruckstück eines Hüftbeines erhalten, das von einem Hausrinde großer Rasse herrührt. Außerdem ist vom Femur ein distales Ende vorhanden, an dem der Condylus lateralis beschädigt ist, so daß eine Messung nicht vorgenommen werden kann. Die Incisura intercondyloidea ist verhältnismäßig flach und die Facies patellaris zeigt eine Länge von 70 und eine Breite von nur 43 mm, was für Bos brachyceros spricht.

Von der Tibia ist das distale Ende eines jugendlichen Individuums vorhanden. Ferner liegt ein Bruchstück vom Calcaneus vor, der mit einer größten Höhe des Tuber an seiner Basis von 44,5 mm und voller Höhe des Process. lateralis extern. von 56,5 mm, sowie einer Länge desselben am oberen Rande von 54,5 mm die Dimensionen beim Torfrinde wesentlich übersteigt und sich denjenigen des Hausrindes großer Rasse nähert.

Die beiden vorliegenden distalen Enden des Metatarsus zeigen eine Breite der unteren Gelenkfläche von 64 und 59 mm und übertreffen somit die betreffenden Maße des Torfrindes, die *Rütimeyer* mit 52 mm und *David* (von Schaffis) mit 46—55 mm angibt. Namentlich der größere Metatarsus von Osthofen zeigt

Digitized by Google

sehr kräftig entwickelte Rollen, die deutlich für die Primigenius-Rasse sprechen.

Wir trafen schon bei der Untersuchung der Tierreste von Unter-Grombach Knochenrelikte eines wild lebenden Bovinen, des Bos primigenius Boj., an. Zu diesen gesellen sich nun aus den Fundstätten von Neuenheim-Heidelberg und namentlich aus der Umgegend von Worms mehrfach Reste von **Bison europaeus Ow.**

Wir wollen zunächst das von dem neolithischen Wohnplatze bei Mölsheim vorliegende Material betrachten: Vom Kopfskelett ist nur ein fragmentarischer Hornzapfen erhalten, der in Richtung und Form genau der von *Blasius*, Naturgeschichte der Säugetiere Deutschlands, Braunschweig 1857, für Bos Bison gegebenen Abbildung entspricht. Er ist demnach zylindrisch, verhältnismäßig klein und krümmt sich rasch nach oben. Leider ist die Spitze abgebrochen, so daß sich die Länge des Zapfens nicht mehr angeben läßt; auch die übrigen Maße sind nicht mehr genau festzustellen. Der vertikale Durchmesser der Hornbasis beträgt mehr als 80 mm.

Vom Rumpfskelett ist ein Atlas vorhanden, der folgende Dimensionen aufweist:

	Bison Mölsheim.	Bison Neuenheim.	Bison *Rütimeyer.*	Bos primigenius Moossee-dorf *Rütimeyer.*	*Nordmann.*
Länge des Körpers	47	47	45—53	56	56
Länge des oberen Bogens . . .	61	—	77	65	70
Volle Flügelbreite	über 200	über 200	198—210	255	240
Gerade Längenausdehnung der Flügel	—	—	107-116	147	136
Querausdehnung der vorderen Gelenkfläche	120	120	120—130	150	—
Höhe derselben in der Mitte .	58	57	69	71	—
Querausdehnung der hinteren Gelenkfläche	112	—	110—120	115	144
Höhe derselben mit dem Bogen	über 87	87	90	88	—
Volle Höhe des Atlas mit oberem und unterem Höcker . .	über 100	95	103—110	116	—
Höhe des Wirbelkanals hinten .	54	54	54	56	—
Quere Öffnung desselben hinten	54	51	51—54	52	—

Wir haben daneben Vergleichswerte gesetzt, wonach sich der Bison von Neuenheim eng an denjenigen von Mölsheim bei Worms

Digitized by Google

anschließt. Gegenüber den von *Rütimeyer* mitgeteilten Maßen bestehen nicht unbedeutende Unterschiede in der Länge des oberen Bogens und in der Höhe der vorderen Gelenkfläche. Inwieweit diese auf individuellen bezw. Altersunterschieden beruhen, können wir wegen mangelnden Vergleichsmaterials leider nicht feststellen. *Rütimeyer* beobachtete merkliche Modifikationen des Bison-Atlas nach dem Alter. So ist z. B. derselbe bei erwachsenen Individuen mehr in die Quere gedehnt, während das jugendliche Stadium sich nicht sehr weit von dem Typus des Hausrindes entfernt.

Bedauerlicherweise sind die Alae atlantis unseres Exemplars in Bruchstücken erhalten, welche nur noch die Schätzung der vollen Breite der Flügel gestatten, uns aber über die Gestaltung derselben nichts mehr aussagen, die, wie *Rütimeyer* hervorhebt, für Bison typisch ist. Im Gegensatz zu Bos primigenius und Taurus sind nämlich die hinteren Winkel der Flügel abgerundet. Diese ragen nur wenig über die hintere Gelenkfläche hinaus und sind in ihrem ganzen seitlichen Umfange gleichförmig gestaltet. Der Umriß des Wirbels bildet daher ein queres Viereck mit abgerundeten Ecken bis fast ein queres Oval.

Am deutlichsten tritt der Unterschied zwischen dem Atlas des Bos taurus primigenius und demjenigen des Bison in den zur Artikulation mit den Condyli occipitales dienenden Gelenkgruben zutage, die in der Querausdehnung beträchtlich differieren und auf sehr starke Gelenkknöpfe bei letzterem hinweisen.

Vom Gliedmaßenskelett sind erhalten: Der distale Teil eines Humerus und die eine Hälfte eines solchen, die folgende Maße aufweisen:

	Bison Mölsheim 1.	Bison Mölsheim 2.	Bison	Bos primigenius	Bos taurus primigenius
			Rütimeyer.		
Längendurchmesser der Gelenkrolle	91	—	93—95	104	83
Durchmesser derselben am innern Rand	58	—	59—60	63	46
Durchmesser derselben in der mittleren Rinne	43	—	40—44	48—51	37
Durchmesser derselben auf der mittleren Erhöhung .	46	47	46—48	53—60	43
Durchmesser derselben am äußeren Rand	37,5	39	37—39	40—50	31

Hiernach können wir diese Fragmente des Humerus dem Bison zuteilen. Es ist dies um so bemerkenswerter, als Mölsheim

Digitized by Google

No. 1 einen ganz anderen Erhaltungszustand aufweist wie No. 2. Der Knochen ist von dunklerer Farbe und spezifisch bedeutend schwerer, muß also in ganz anderem Erdreich gelagert haben als alle übrigen Skelettreste, die insgesamt eine helle Farbe haben und verhältnismäßig leicht und porös sind. Wir glaubten schon No. 1 ausscheiden zu müssen, da wir eine Verwechselung mit einem anderen Fundorte vermuteten.

Ferner liegt der proximale Teil eines Radius vor, der eine Breite der oberen Gelenkfläche von 94,5 mm aufweist. *Rütimeyer* gibt für Bison 90—96 mm an, während die betreffenden Maße für Bos primigenius 103 und Bos taurus primigenius 80 sind.

Eine vorhandene Phal. II des Vorderfußes hat folgende Maße:

	Bison Mölsheim.	Bison *Rütimeyer.*	Bos primigenius Moossee-dorf *Rütimeyer.*	Bos primigenius Roben-hausen *Rütimeyer.*	Bos taurus primigenius *Rütimeyer.*
Mittl. Länge an der konvexen Seite	45	42	45	41—44	36
Mittl. Breite der Unterfläche . .	28,5	26—28	30	29—31	28
Mittl. Breite des prox. Gelenkes .	34,5	34—35	36	36—38	32

Schließlich sind noch folgende Knochenrelikte von Mölsheim zu erwähnen: Ein Bruchstück des medialen Rollfortsatzes sowie des Körpers vom Humerus, ein distales Ende des Femur und ein proximaler Teil des Metatarsus, die der Größe nach dem Wisent anzugehören scheinen, ohne daß sich dies noch durch exakte Messung erweisen läßt.

Ein vorhandener schadhafter Molar spricht eher für ein der Taurusgruppe angehöriges Tier, wie denn eine zweite Phalanx des Hinterfußes vom Bos brachyceros Rütim. herrührt.

In der neolithischen Wohnstätte von Monsheim ist Bison durch eine Phal. II vertreten, die in ihren Dimensionen sowohl von Bos primigenius wie von Bos taurus abweicht, wie folgende Maße dartun:

	Bison Mons-heim	Bison *Rütim.*	Bos primigenius		Bos taurus primigenius *Rütim.*
			Moossee-dorf	Roben-hausen	
			Rütimeyer.		
Mittlere Länge an der konvexen Seite	43	42	45	41–44	36
Mittlere Breite der Unterfläche	28	26–28	30	29–31	28
Mittlere Breite des proximalen Gelenks	33	34–35	36	36–38	32

Digitized by Google

Aus der neolithischen Wohnstätte von Osthofen liegen zwei Vertebrae cervicales vor, die, wie ein Vergleich derselben mit dem in der Heidelberger Universitätssammlung aufgestellten Skelett des Bison europ. zeigt, dem siebenten Halswirbel entsprechen. Nachstehend die Maße:

	Bison Osthofen	
	1.	2.
Quere Spannweite der vorderen Gelenkfortsätze	104	105
„ „ „ hinteren „	88	—
Basis des Dornfortsatzes über dem Bogen, in der Medianlinie gemessen	41	45

Rütimeyer gibt in seiner Fauna der Pfahlbauten S. 84 die quere Spannweite der vorderen Zygapophysen kleiner an als diejenige der hinteren Gelenkfortsätze, was wir nicht bestätigt finden. Es scheint in der betreffenden Angabe eine Verwechslung vorzuliegen. — Außerdem sind von dem gleichen Fundorte noch ein Brust- und zwei Lendenwirbelfragmente vorhanden, die dem Aussehen und Erhaltungszustande nach mit den beiden Halswirbeln übereinstimmen; sie gestatten aber keine exakte Messung mehr.

Aus der neolithischen Wohngrube von Neuenheim-Heidelberg führten wir schon vergleichsweise einen Atlas von Bison europ. an, der sich demjenigen von Mölsheim eng anschließt. Weitere Reste dieses Tieres vermochten wir unter dem reichhaltigen Knochenmaterial dieses Fundortes nicht festzustellen.

Schon *Rütimeyer* erwähnt gelegentlich der Funde des Wisent aus den Pfahlbauten der Schweiz, daß sich am reichlichsten neben Fußwurzelknochen „Wirbel" von diesem Tiere vorfinden, „letztere in der Anzahl von (bis jetzt) nahezu 50 Stücken, worunter nicht weniger als vier unverletzte Atlas". Offenbar war die sehr kräftige Struktur und Dichtigkeit dieser Knochen für die Erhaltung sehr günstig; dagegen zerbrachen die markhaltigen Knochen ihrer Sprödigkeit halber leicht in zahlreiche kleinere Bruchstücke, die uns über das Gliedmaßenskelett nur dürftige Auskunft zu geben vermögen. Immerhin finden wir auch an dem uns vorliegenden Material die Beobachtung *Rütimeyers* bestätigt, daß die Knochen des Bison in Bezug auf Sprödigkeit, Bruchart, Textur, Skulptur der Oberfläche denjenigen des Hirsches am nächsten stehen, an welchen der Bison überhaupt durch mancherlei osteologische Züge sich anschließt, während Bos primigenius in denselben Punkten stets auf der Seite von Taurus steht.

Digitized by Google

Die Ordnung der **Carnivora** ist durch Ursus arctos L., Meles taxus Pall., Felis catus ferus L. und Canis familiaris L. vertreten.

Ursus arctos L.

Reste des braunen Bären sind aus dem interglacialen und postglacialen Diluvium von Europa und Nordasien bekannt. In den meisten der von *Nehring* (68) aufgeführten 24 Fundstätten mitteleuropäischer Quartärfaunen ist er vertreten. In den jüngeren Ablagerungen werden indes Reste desselben selten. *Studer* stellte einige Reste von Ursus arctos (große Form) am Schweizersbild in der unmittelbar über dem Diluvium liegenden sogenannten unteren Nagetierschicht fest. In der gelben paläolithischen Kulturschicht fanden sich nur drei Zähne, ebenso werden aus der grauen neolithischen Schicht nur drei Knochenfragmente erwähnt. *Rütimeyer* hebt hervor, daß in den Pfahlbauten meist nur Eckzähne des Bären aufgefunden wurden, «deren vortreffliche Erhaltung und Politur von dem Wert zeugt, den der Mensch damals auf ihren Besitz legte». Die in Wangen, Concise und in der Zihl aufgefundenen Knochen stimmen durchaus mit denjenigen des rezenten Tieres überein. Auch in den neolithischen Niederlassungen am Mittelrhein ist Ursus arctos äußerst spärlich vertreten. Zwei Eckzähne von Neuenheim, deren volle Länge 80 und 83 mm beträgt, das ist alles, was wir von diesem Tiere vorfanden.

Von **Felis catus ferus L.** und **Meles taxus Pall.** liegen mehrere durchbohrte Eckzähne aus Untergrombach vor, die von den Neolithikern offenbar als Schmuck getragen wurden.

Canis familiaris L.

Reste von Caniden sind in diluvialen Ablagerungen, insbesondere in Knochenhöhlen Mitteleuropas nicht selten. *Woldrich* (155) beschrieb auf Grund der österreichischen Funde und des in den Sammlungen von München, Stuttgart u. s. w. vorhandenen osteologischen Materials zahlreiche Arten, welche er der Gruppe der Lupinae und Vulpinae zuteilte. In seinen „Beiträgen zur Geschichte des fossilen Hundes“ (156) berichtet er sodann über Reste einer Form, die bedeutend kleiner als Canis ferus Bourg. ist, die er Canis Mikii nannte und in welcher er den noch wild lebenden Stammvater des Canis familiaris palustris Rütim. vermutete. Unter der diluvialen Fauna von Zuzlawitz im Böhmer-

Digitized by Google

walde stellte *Woldrich* (159) außerdem noch eine, von ihm Canis hercynicus benannte Art fest, die er mit Canis fam. Spaletti Strobels in Beziehung brachte. — *Studer* faßt in seinem „Die praehistorischen Hunde in ihrer Beziehung zu den gegenwärtig lebenden Rassen" (135) behandelnden Werke seine Ansicht über den Ursprung der altweltlichen Haushunde, wie folgt, zusammen: „Es existierte von der Diluvialzeit an neben dem Wolfe eine kleine Canisart, welche das Verbreitungsgebiet des Wolfes teilte, nur im Süden noch über dieses hinausging und daher allein Gelegenheit fand, bis auf das australische Festland überzuwandern. Die Art zerfiel in zwei Hauptvarietäten oder Unterarten, in der orientalischen Region den Dingo, in der palaearktischen den Canis ferus Bourg. Die Art war, wie der Wolf, sehr variationsfähig; es existierten mittelgroße und kleinere Rassen, wie Canis Mikii und Canis hodophylax. Diese schlossen sich zuerst an den Menschen an und wurden durch Zuchtwahl mannigfach verändert. Große Rassen entstanden an verschiedenen Orten durch einfache oder wiederholte Kreuzung mit Wölfen, deren Produkte, dank der Variabilität auch dieser Art, von vornherein verschiedene Rassen ergaben."

Nehring (70) glaubt den Wolf samt seinen zahlreichen Varietäten ganz wesentlich als Stammvater der größeren Hunderassen heranziehen zu müssen. Neben Canis lupus kommen nach diesem Autor für die kleineren Hunderassen die verschiedenen Arten und Rassen des Schakals in Betracht. Auch *Keller* (50) teilt diese Auffassung in seinem Buche „Die Abstammung der ältesten Haustiere".

Wir wollen zur Orientierung über diese Frage die in Pfahlbauten und anderen prähistorischen Stätten gemachten Skelettfunde des Haushundes näher betrachten und schließen uns dabei der folgenden von *Studer* gegebenen Gliederung an:

A. **Paläarktische Hunde** (Europa, Nord-, Zentral- und Ostasien): a) Typus des Canis fam. palustris Rütim., dahin gehören Battakhund, Spitzer, Pintscher (Terriers); b) Typus des Canis fam. Inostranzewi Anutschin: Sibirische und nordamerikanische Schlittenhunde, Elchhund, Neufundländer, Bernhardiner, Doggen, Möpse; c) Typus des Canis fam. Leineri Studer: Deerhounds; d) Typus des Canis fam. intermedius Woldrich: Jagdhunde, Dachshunde; e) Typus des Canis fam. matris optimae Jeitteles: Schäferhunde, Collie, Pudel.

Digitized by Google

B. **Südliche Hunde** (Südasien, Sunda-Inseln, Australien, Afrika): Dingo, Tenggerhund, Pariahunde, Windhunde, Tibetdogge.

Typus des Canis fam. palustris Rütimeyer.

Rütimeyer (89) stellte zuerst unter den Knochenrelikten der Pfahlbauten von Moosseedorf Reste des Haushundes fest. In seiner Fauna der Pfahlbauten (91) sind weitere Funde erwähnt, die den Forscher zu ausführlichen Mitteilungen über dieses Tier veranlaßten. Danach bestehen die äußeren Charaktere des Schädels, dessen Basilarlänge (vom vorderen Rande des For. magnum bis zur Schneidezahnalveole gemessen) er zwischen 130—150 mm angibt (nach *Studer* beträgt das Mittel 140) in dem leichten, eleganten Bau, der geräumigen, schön gerundeten Schädelkapsel, den großen Augenhöhlen, der relativen Kürze der mäßig zugespitzten Schnauze, dem nur mäßig starken Gebiß und besonders in der Abwesenheit aller starken Knochen- und Muskelkanten, wodurch namentlich das gefällige gracile Gepräge dieser Schädel bewirkt wird. Die Jochbogen sind mäßig verbreitert, der Hinterhauptkamm ist schwach ausgeprägt, die Schläfengruben stoßen auf der Mittellinie des Schädels gar nicht oder in einem schwachen Sagittalkamm zusammen. Der Unterkiefer entspricht durch Schlankheit und geringe Höhe dem Gepräge des Schädels. *Studer* weist noch auf die konkave Profillinie des Schädels hin: „Der Gesichtsteil ist gegenüber dem gewölbten Frontalteil stark abgesetzt, die Stirn in der Medianlinie eingesenkt. Die Hirnlänge übertrifft stets die Gesichtslänge um ein beträchtliches." — Während *Rütimeyer* auf Grund des ihm zur Verfügung gewesenen Materials anzunehmen berechtigt war, daß der Torfhund eine einzige, bis auf die kleinsten Details konstante Rasse darstelle, hat *Studer* inzwischen nachgewiesen, daß der Schädel desselben einer großen Anzahl von Veränderungen unterliegt und sich in verschiedene Rassenformen spaltet. Ein großer Teil der aufgefundenen Schädel zeigt deutliche Merkmale einer längeren Domestikation.

Jeitteles (40), der die Untersuchungen *Rütimeyers* an dem ihm aus den schweizerischen und den süddeutschen Pfahlbauten, sowie Terramaren Modenas zur Verfügung gestellten Material bestätigte und in einer den Pfahlbauten der Schweizer Seen äquivalenten Flußansiedlung bei Olmütz den von ihm im Sinne *Rütimeyers* Canis fam. palustris genannten Torfhund durch einen Unterkiefer bestimmte, stellte auch an einem aus einer römischen

Digitized by Google

Kulturschicht stammenden, bei Mainz aufgefundenen Hundeschädel die Fortexistenz dieses Typus bis in die historische Zeit fest. Gegenwärtig kommt die reine Form des Torfhundes in Europa nicht mehr vor; dahingegen scheint sie, wie *Studer* ausführt, noch in Asien und zwar in Sibirien fortzubestehen, in dem von *Middendorf* beschriebenen spitzartigen Hund der Tungusen, Samojeden und Tschuktschen. Um so bemerkenswerter sind die von *Anutschin* (2 u. 41) bestimmten Reste eines Haushundes vom Typus des Canis fam. palustris aus Ablagerungen am Ladogasee (nordöstlich von St. Petersburg), die nach dem Entdecker *A. Inostranzeff* der Übergangszeit von den Kjökkenmöddingern zu den Neolithikum angehören. *Anutschin* glaubt aus den Eigentümlichkeiten des Ladogahundes gegenüber dem Torfhunde der Pfahlbauten schließen zu dürfen, „daß derselbe eine kräftigere, noch weniger durch andauernde Domestikation veränderte Form darstelle, die eine größere Primordialität beanspruchen dürfe, eine Tatsache, welche die Beschaffenheit der Knochen, welche dichter und mit stärker hervortretenden Rauhigkeiten und Gefäßabdrücken versehen sind, noch bestätigt". *Studer* hat sodann durch Vergleichstabellen bekräftigt, daß der Ladogahund vollkommen in den Formenkreis des Can. fam. pal. gehört, wenn auch gewisse Abweichungen von letzterem vorhanden sind. Diese bestehen in einer stärkeren Entwickelung der Zähne, in einer größeren Länge der Backzahnreihe, in einer breiteren Stirn, während der Schädel im hinteren Abschnitte schmäler, die Stirn in der Mittellinie weniger eingesenkt, die Profillinie weniger konkav, die Scheitelleiste stärker entwickelt, die Schnauze nach vorn mehr verjüngt ist.

Auch die Indianer Nordwestamerikas sollen nach *Anutschin* (2) dem Samojeden-Spitz ähnliche Hunde gehalten haben, die sie zur Jagd, seltener als Zugtiere, benutzten. Ferner findet sich nach *M. Siber* (117) ein dem Torfhunde verwandter Typus bei den Battaks auf Sumatra, wo er die Pfahlbauhütten der Eingeborenen mitbewohnt, den Herrn auf die Jagd begleitet und gelegentlich auch gegessen wird. Allem Anscheine nach fanden sich, wie die Berichte der ersten Reisenden ergeben, ähnliche Hunde auch auf Inseln der Südsee. *Studer* (127) hatte Gelegenheit während der Reise S. M. Korvette «Gazelle» um die Erde den ebenfalls hierher gehörigen Hund der Eingeborenen von Neu-Irland und Neu-Hannover zu beobachten. Danach hat das Tier den Habitus eines mittelgroßen Spitzes, nur mit höheren Läufen. Der Kopf erscheint

Digitized by Google

relativ breit, die Schnauze scharf abgesetzt, ziemlich spitz. Ein Schädel, dessen hinterer Teil eingeschlagen war, zeigt alle Charaktere von Canis fam. palustris. *Rütimeyer*, dem er zum Vergleich gesandt wurde, schreibt darüber: „Der Schädel stimmt bis in die kleinsten Details mit den zahlreich vor mir liegenden Hundeschädeln des schweizerischen Steinalters". Die von *Studer* (135, p. 25) mitgeteilten Maße bestätigen diese Diagnose in vollem Umfang. Demnach hatte der Torfhund eine außerordentlich große Verbreitung. Man kann an diesem Beispiele erkennen, wie weit die Untersuchungen auszudehnen sind, um Einblick in die Abstammung der Haustiere zu gewinnen. Daß zudem bereits in neolithischer Zeit die ausgedehntesten Wanderungen stattfanden, dafür können wir folgenden Beleg anführen: Prof. G. Böhm in Freiburg i. B. brachte von Palkino am Ostsaume des mittleren Ural (Russ. Gouvernement Perm) neolithische Tongefäßscherben mit, die dort ausgegraben waren und uns freundlichst zur Untersuchung überlassen wurden. Wir konnten an denselben eine derartige volle Übereinstimmung in der Ornamentik und der ganzen Technik feststellen mit den vom Grafen Carl Sievers am Burtnek-See (Livland) ebenfalls aus neolithischen Kulturschichten ausgegrabenen und von *Virchow* beschriebenen keramischen Resten (vgl. Zeitschr. f. Ethnol. 1875, S. 217 und Taf. XVIII), daß es keinem Zweifel unterliegt, daß zwischen diesen mehr als 2000 Kilometer voneinander entfernten Orten die engsten Beziehungen gepflogen wurden. Daß hierbei ein Austausch der Haustiere statthatte, sei es, daß ein Teil derselben auf Wanderungen mitgenommen wurde, oder ein richtiges Tauschgeschäft betrieben wurde, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen. Ebenso wie im unwirtlichen Norden wird man auch in südlicheren Breiten derartigen Verkehr vermuten dürfen. Welch weites Feld eröffnet sich hier der Forschung im Hinblick auf die Abstammung der Haustiere!

Typus des Canis fam. Inostranzewi Anutschin.

Außer dem Torfhunde bestimmte *Anutschin* (2) aus den frühneolithischen Kulturschichten am Ladogasee noch eine zweite größere Form, die er nach dem Entdecker *Inostranzeff* (41), dem wir auch die Publikation über den prähistorischen Menschen des Steinalters an den Ufern des Ladogasees verdanken, benannte. Eine vortreffliche Abbildung eines Schädels des Canis fam. Ino-

Digitized by Google

stranzewi sowie des Canis fam. pal. ladogensis findet sich auf Taf. V. u. VI. genannten Werkes. Nach *Studer* zeigt ersterer viel Verwandtschaft mit dem Wolfsschädel. Die Basilarlänge beträgt 177 mm. Gegenüber dem Schädel des Torfhundes erscheint er langgestreckt, niedrig, mit starkentwickelter Scheitelleiste und starkausgeprägten Muskelansätzen und Sinus frontales. Der langgezogene Gesichtsteil verjüngt sich vorn mit weitem, abgerundetem Nasenloch. Von oben gesehen erscheint der Hirnschädel lang, wenig in der Parietalregion verbreitert und in der Schläfenenge stark eingeschnürt. Der Gesichtsschädel ist vom Hirnschädel deutlich abgesetzt und die Profillinie in der Gegend der Nasenwurzel deutlich konkav. Die Stirn ist breit und in der Mittellinie deutlich eingesenkt. Ähnliche Schädel stellte *Studer* fest aus dem spätneolithischen Pfahlbau Font am Neuenburgersee und aus den Ablagerungen am Ausfluß der Schüß in den Bielersee, welche der Bronce- oder Hallstattzeit anzugehören scheinen. Letzterer weist Zeichen längerer Domestikation auf als derjenige von Font, was sich in der größeren Wölbung des Hirnschädels, der weniger entwickelten Scheitelleiste und noch anderen Punkten zu erkennen gibt. Nach den von *Studer* mitgeteilten Maßen steht übrigens der Schädel aus dem Bielersee demjenigen aus dem Ladogasee näher als das Cranium von Font. Auch die Basilarlänge (177 mm) stimmt genau mit der oben mitgeteilten, während der Hund von Font einen um 15 mm längeren Schädel aufweist.

Studer betrachtet den Canis fam. Inostanzewi als Stammform unserer großen Haushunde, unter welchen er die sibirischen und nordamerikanischen Schlittenhunde, den Elchhund, Neufundländer, Bernhardiner, Doggen, Eberhunde, Saurüden, Mastiffs, Bulldoggen nennt. — Große Rassen der Stammform, wie sie *Nehring* (70) z. B. aus vor- und frühgeschichtlichen Schichten in der Nähe von Berlin antraf und als Canis fam. decumanus beschrieb, dürften nach *Studer* als Vorläufer der starken deutschen Dogge betrachtet werden. *Nehring* ist geneigt, die Abstammung dieses Hundes auf Canis lupus zurückzuführen: Die einzigen wesentlichen Unterschiede zwischen dem Schädel des C. fam. decumanus und denjenigen wilder Wölfe bestehen in geringerer Größe des oberen Fleischzahnes und in dem geringen Abstand der Jochbogen bei ersterem. Die Reduktion der Fleischzähne und die rel. Vergrößerung der Höckerzähne seien durch die Domestikation entstanden.

Digitized by Google

Typus des Canis fam. Leineri Stud.

Die dritte Rasse von Haushunden, welche sich in den spätneolithischen Phalbauten der Schweiz vorfindet, stützt sich auf einen Schädel, der bei Bodmann im Überlingersee gefunden und von *Studer* untersucht und benannt wurde. Es ist ebenfalls eine große Hundeform, die sich aber in mancher Hinsicht vom Canis fam. Inostranzewi unterscheidet. Die Basilarlänge des Schädels beträgt nicht unter 200 mm; er ist sowohl in seinem Hirnteil als in seinem Gesichtsteil langgestreckt, hat hohen Scheitelkamm und weit nach hinten ausgezogenen Hinterhauptshöcker. Die Seitenwand der Parietalregion ist schön gewölbt, die Schläfengegend erscheint stark eingeschnürt. Die Jochbogen sind stark ausgeweitet, am vorderen Ansatzpunkt derselben ist der Gesichtsteil eingeengt, wodurch die Gegend der Nasenwurzel wie nach oben aufgetrieben erscheint. Der Gaumen ist schmal und das Gebiß kräftig, aber nicht übermäßig entwickelt. — Diesem Typus verwandt sind nach *Studer* der irische Wolfshund und der schottische Hirschhund; auch der von *Naumann* als windhundähnliche Form des canis matris optimae aus den bronzezeitlichen Pfahlbauten des Starnbergersees beschriebene Hund scheint *Studer* hierher zu gehören. Leider sind Skelettfunde dieser Form noch sehr selten, so daß es weiteren Funden vorbehalten bleiben muß, die Verbreitung derselben in vorgeschichtlicher Zeit genauer zu bestimmen.

Typus des Canis intermedius Woldrich.

Diese neue Form erkannte *Woldrich* (154) in einem Schädel und anderen Skeletteilen aus einer bronzezeitlichen Kulturschicht bei Weikersdorf in Niederösterreich. Er veröffentlichte weitere Funde von Resten dieses Hundes in äquivalenten Schichten aus Niederösterreich, Böhmen und Bosnien (Pfahlbau von Ripac) und stellte ihn in die Mitte zwischen C. fam. palustris Rütimeyer und C. f. matris optimae Jeitteles. Canis intermedius charakterisiert sich besonders „durch die Kürze der Schnauze bei bedeutender Stirn- und hinteren Oberkieferbreite, sowie durch ein breites Schnauzenende (über den Eckzahnfächern) bei ziemlicher Höhe der Schädelkapsel und deren Breite über den Gehöröffnungen".

Von Canis fam. matris optimae Jeitt. unterscheidet sich Canis intermedius u. a. durch die verhältnismäßig bedeutendere Entfernung des Hinterhauptkammes von den Schneidezahnal-

Digitized by Google

veolen, die kürzeren und vorn breiteren Nasenbeine, das längere Stirnbein und die bedeutendere Höhe des Schädels. *Studer* findet, daß der Schädel von Canis intermedius im Hirnteile eine große Übereinstimmung mit demjenigen des C. f. palustris zeigt: „Die Höhe des Schädels paßt, wenn wir eine größere Anzahl von Torfhundschädeln vergleichen, noch in den Rahmen desselben, dagegen erscheint der Stirn- und Gesichtsteil abweichend. Die Stirn ist viel breiter und flacher, der Oberkiefer am Jochbeinansatz breiter, die Schnauze mehr breit gerundet, die Profillinie an der Wurzel der Nasenbeine weniger eingesenkt. Diese Form steht aber nicht unvermittelt da, sie bildet sich in der jüngeren Steinzeit der Pfahlbauten aus dem Torfhunde heraus."

Nach den von genanntem Autor mitgeteilten Schädelmassen ist es kaum möglich, den Canis f. intermedius von rezenten Laufhunden zu unterscheiden. Wir dürfen daher denselben als einen wirklichen Jagdhund betrachten, der schon am Ende der neolithischen Zeit in Mitteleuropa entwickelt war und in der Bronzezeit eine weite Verbreitung hatte.

Typus des Canis matris optimae Jeitteles.

In einer den Pfahlbauten äquivalenten bronzezeitlichen Flußansiedelung bei Olmütz wurden zwei fast vollständige Schädel einer vom Torfhunde gänzlich abweichenden größeren Hundeform gefunden, die *Jeitteles* (40) als eine neue Form erkannte und seiner verstorbenen Mutter zu Ehren Canis matris optimae benannte. Der gleiche Typus fand sich dann auch aus der gleichen Periode an anderen Orten der österreichischen Monarchie, in Bayern (bei Würzburg, Regensburg und am Starnbergersee), in den Pfahlbauten der westlichen Schweiz, sowie jenseits der Alpen bei Modena. Der Schädel dieses Hundes der Bronzezeit unterscheidet sich nach *Jeitteles* von jenem des Torfhundes durch bedeutendere absolute Größe. Während die Schädellänge an der Basis beim Torfhunde zwischen 130 und 152 mm schwankt, beträgt sie beim Bronzehund 171 bis 189 mm. Dabei ist die Schnauze weit mehr zugespitzt, der Gaumen nicht bloß länger, sondern auch bedeutend schmäler (besonders in seinem hinteren Teile), das Profil des Schädels viel flacher und sanfter ansteigend als beim Torfhund, die Hirnkapsel weniger gewölbt. Bei Canis fam. pal. stoßen die Schläfengruben auf der Mitte des Schädels gar nicht, oder (bei älteren Tieren) erst weit oben zu einem schwachen Scheitelkamm zusammen; beim Canis

Digitized by Google

matris optimae dagegen vereinigen sie sich sehr bald und bilden einen langen, meist sehr deutlich und hoch hervortretenden Scheitelkamm. Auch sind die Nasenbeine beim Bronzehunde länger. Wegen des sanften Schädelprofils ist die Höhe über dem Keilbein im Verhältnis zur Schädellänge kleiner als beim Torfhunde. Endlich sind die Gehörblasen beim Bronzehunde weniger entwickelt und aufgetrieben als beim Torfhunde, der sich in dieser Beziehung inniger an Fuchs, Eisfuchs und Hyäne anschließt.

Unter den von *Jeitteles* untersuchten Schädeln des Canis matris optimae finden sich stärkere Formen, die sich an Canis fam. Leineri anschließen, und solche, welche mit dem deutschen Schäferhunde übereinstimmen. Einen typischen Schädel der letzteren Art stellte *Studer* (129) auch aus dem Pfahlbau Greng am Murtensee fest. Dieser Autor bringt das Erscheinen des Bronzehundes mit der Einwanderung eines Volkes in Beziehung, das seine Existenz entgegen den Rindviehzüchtern der neolithischen Pfahlbauten auf den Ackerbau und das Kleinvieh stützte: „Diesen Schafherden folgte auch der beste Hüter derselben, der Schäferhund, er mag im Osten, vielleicht in den Kaukasusländern, oder denen des Schwarzen Meeres, von wo das Bronzevolk herzog, seinen Ursprung gehabt haben und bald mit der Bronze auf den alten Handelswegen weiter verbreitet worden sein."

Wir hatten bereits Gelegenheit, folgende Reste von Canis familiaris L. aus dem mittelrheinischen Neolithikum zu veröffentlichen (113).

1. Aus einer neolithischen Trichtergrube bei Schwabsburg in Rheinhessen: Humerus und linker Unterkiefer. Letzterer stimmt mit demjenigen eines großen Hundes aus dem neolithischen Pfahlbau von Font am Neuenburgersee überein und gehört dem Typus des Canis familiaris Inostranzewi Anutschin an.

2. Aus neolithischen Gräbern der Rheingewann von Worms: Bruchstücke von Ulna und Radius eines mittelgroßen Hundes.

Hierzu gesellt sich nun:

3. aus den neolithischen Wohnstätten von Unter-Grombach eine 156 mm lange Tibia mit dem eng anliegenden Teile der Fibula, sowie

4. aus der neolithischen Wohnstätte von Neuenheim ein nur 70 mm langes Fragment einer Fibula von ähnlicher Dimension wie No. 3.

Digitized by Google

Studer gibt für die Länge der Tibia von Canis fam. pal. Rütim. folgende Dimensionen an: Aus dem frühneolithischen Pfahlbau von Schaffis 127 mm, aus dem spätneolithischen Pfahlbau von Greng 137 mm. Der Hund von Unter-Grombach übertrifft demnach in der Größe nicht unbeträchtlich den Torfhund. Welchem Typus der mittelgroßen bezw. größeren Hunderassen wir ihn anschließen dürfen, das wagen wir auf Grund des einzelnen Knochen nicht zu entscheiden, da ja beträchtliche Größeschwankungen bei jedem Typus statthatten und diese Erscheinung ganz besonders in spätneolithischer Zeit auftritt, wo die Spaltung der primitiven Formen der verschiedenen Haustiere in eine Anzahl von Rassen sich fast überall bemerkbar macht. Ziehen wir in Betracht, daß die Neolithiker am Mittelrhein ihre Existenz wesentlich auf die Rinderzucht gründeten, so werden wir auch mehr an Jagdhunde, als an den Typus des Canis fam. matris optimae (Schäferhunde) zu denken haben oder, da ja bei Schwabsburg von uns der Typus des Canis fam. Inostranzewi festgestellt ist, an diese Form. Dem Haushunde der Neolithiker am Mittelrhein fiel wahrscheinlich die doppelte Aufgabe zu, einerseits die Hütte zu bewachen und andererseits den Herrn auf die Hirschjagd zu begleiten. In der Nähe der Wohnstätten räumte er so gründlich mit den Knochen aller kleineren Säuger und den Resten der Fische auf (die neolithischen Wohngruben von Neuenheim liegen wenige Minuten vom Neckar entfernt), daß uns so gut wie nichts davon erhalten ist. Manche Autoren nehmen an, wenn die letzteren unter den Küchenabfällen aus prähistorischer Zeit fehlen, daß ein Speiseverbot (Tabu) bestanden habe. Uns will es vielmehr scheinen, daß in solchen Fällen mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit des Hundes geschlossen werden darf, auch wenn von ihm selbst keine Skeletteile vorliegen.

Der Hund diente den Neolithikern schwerlich zur Nahrung, worauf schon *Rütimeyer* (91, p. 116) aufmerksam machte. In den Pfahlbauten fanden sich nämlich Teile des Skeletts von Hunden ungleich häufiger unverletzt vor als diejenigen des Fuchses; außerdem gehörten fast alle Schädel erwachsenen und meistens sogar alten Tieren an. „Weit seltener waren ganze junge Tiere und Embryos; Mittelstufen fanden sich kaum vor.“ Wenn sich dennoch Reste des Hundes als Beigaben in den neolithischen Gräbern der Rheingewann von Worms vorfanden, wie wir dies festgestellt haben (113), so glauben wir annehmen zu müssen, nachdem sich

Digitized by Google

nunmehr die überaus große Seltenheit von Skeletteilen des Hundes in den Niederlassungen des Neolithikers am Mittelrhein herausgestellt hat, daß besagte Grabbeigaben eine symbolische Bedeutung hatten.

Wir möchten noch an alle diejenigen Forscher, welche die Ausgrabungen prähistorischer Fundstätten leiten, die Bitte richten, doch alle Tierreste, selbst die kleinsten Skelettfragmente aufzubewahren, und zwar das Ergebnis jeder Fundstelle in einer separaten Kiste, da nur das vollständige einer Kulturschicht entnommene osteologische Material uns ein zutreffendes Bild von der betreffenden Fauna zu geben vermag. Werden diese Dokumente nicht beachtet und der Wissenschaft nicht zugänglich gemacht, so wird sich nimmermehr ein klares Bild der Geschichte unserer Haustiere erlangen lassen!

Zum Schlusse sei dem Direktor des Zoologischen Instituts der Universität Heidelberg, Herrn Geh. Hofrat Bütschli, der uns aus der ihm unterstellten Sammlung Material für Vergleichungszwecke bereitwilligst zur Verfügung stellte, verbindlichster Dank ausgesprochen.

Digitized by Google

Literaturverzeichnis.

1. *Affaldsdynger fra Stenalderen i Danmark*, Undersøgte for Nationalmuseet Copenhagen 1900. (Resumé am Schluß des Werkes in französ. Sprache und Referat von *J. Mestorf* im Archiv f. Anthrop. 1902.)
2. *Anutschin*, Zwei Rassen des Hundes aus den Torfmooren des Ladogasees. Moskau 1882.
3. *Arenander, E. O.*, Studien über das ungehörnte Rindvieh im nördlichen Europa unter bes. Berücksichtigung der nordschwedischen Fjellrasse, nebst Untersuchungen über die Ursachen der Hornlosigkeit. Bericht des physiol. Laboratoriums u. der Versuchsanstalt des landwirtschaftl. Instituts der Univ. Halle 1898.
4. *Blasius, Wilh.*, Spuren palaeolithischer Menschen in den Diluvialablagerungen der Rübeländer Höhlen, Beiträge zur Anthropologie Braunschweigs, Festschrift Braunschweig 1898.
5. *Bojanus*, De uro nostrate eiusque sceleto commentatio, Nova Acta Acad. Leopold, 1827, XIII.
6. *Bonnet, A.*, Die steinzeitliche Ansiedelung auf dem Michelsberge bei Unter-Grombach, Veröffentlichungen der Großh. Bad. Sammlungen für Altertums- u. Völkerkunde in Karlsruhe und des Karlsruher Altertumsvereins, II. Heft 1879.
7. *Branco, W.*, Über eine fossile Säugetierfauna von Punin bei Riobamba in Ecuador. Nach den Sammlungen von *W. Reiß* und *A. Stübel* bearbeitet. Palaeontolog. Abhandlung. herausg. von *Dames* und *Kayser*, I. Bd., Heft 2, Berlin 1883.
8. *Brandt, J. F.*, Zoogeograph. u. palaeontolog. Beiträge; vom Verfasser selbst bearbeiteter Bericht s. Abhandlung in den Verh. d. kais. russ. mineralog. Ges., 2. Serie, II. Bd. *Petermanns* Mitth. VI. 1867.
9. *Brandt, J. F.*, und *Woldrich, J. N.*, Diluviale europäisch-nordasiatische Säugetierfauna und ihre Beziehung zum Menschen. Mém. Acad. imp. Petersburg, 1887, 7. Bd., 35.
10. *Claudius, M.*, Mitt. über ein auf dem Warteberg bei Kirchberg aufgefundenes Knochenlager, Rectoratsrede Marburg 1861.
11. *Cocchi, J.*, L'uomo fossile nell' Italia centrale, Mailand 1867.
12. *Cornevin* et *Lesbre*, Caractères ostéologiques de la chèvre et du mouton, Bull. Soc. d'Anthrop. de Lyon 1891.
13. *Cuvier*, Recherches sur les Ossements fossiles, Paris 1835.

Digitized by Google

14. *David, A.*, Beiträge zur Kenntnis der Abstammung des Hausrindes, gegründet auf die Untersuchungen der Knochenfragmente aus den Pfahlbauten des Bielersees, Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz, Bern 1897.
15. *Darwin, Charles,* Entstehung der Arten, Stuttgart 1863.
16. — — Das Variieren der Tiere und Pflanzen, Stuttgart 1868.
17. *Dürst, J. U.,* Rinder von Babylonien, Assyrien und Ägypten und ihr Zusammenhang mit den Rindern der alten Welt. Ein Beitrag zur Geschichte des Hausrindes. Berlin 1899.
18. — — Notes sur quelques bovidés préhistoriques, L'Anthropologie 1900.
19. — — Versuch einer Entwicklungsgeschichte der Hörner der Cavicornia, nach Untersuchungen am Hausrinde, Frauenfeld 1902. Separatabdruck aus Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft, Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von Prof. Dr. Ad. Kraemer.
20. — — Sur le développement des cornes chez les cavicornes, Paris 1902. Bull. du Muséum d'histoire naturelle 1902.
21. — — u. *Gaillard, C.,* Studien über die Geschichte des altägyptischen Hausschafes, Recueil de travaux relatifs à la Philologie et à l'Archéologie égyptiennes et assyriennes XXIV, Paris 1902.
22. — — Quelques ruminants sur des œuvres d'art asiatiques, Revue archéologique, Paris 1902.
23. — — Wilde und zahme Rinder der Vorzeit. Separatabdruck aus „Natur und Schule". Leipzig 1903.
24. — — Les lois mécaniques dans le développement du crâne des Cavicornes. Paris 1903.
25. — — Experimentelle Studien über die Morphogenie des Schädels der Cavicornier, Vierteljahrsschrift naturforsch. Ges. Zürich 1903.
26. — — Über ein neues prähistorisches Hausschaf (Ovis aries Studeri) u. dessen Herkunft, Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. Zürich 1904.
27. *Ecker* u. *Rehmann,* Zur Kenntnis der quaternären Fauna des Donauthales, Arch. f. Anthrop. IX, 1876.
28. *Ellenberger* und *Müller,* Handbuch der vergleichenden Anatomie der Haustiere, Berlin 1896.
29. *Fraas, E.,* Die Höhlen der schwäbischen Alb, Schriften des schwäb. Höhlenvereins, Nr. 4, Tübingen 1901.
30. *Fraas, O.,* Beiträge zur Kulturgeschichte aus schwäbischen Höhlen entnommen. (Der Hohlefels im Achthal bei Ulm), Arch. f. Anthrop., V, 1872.
31. — — Die Ofnet bei Utzmemmingen im Ries, Corr.-Bl. d. deutsch. Ges. für Anthropologie etc., August 1876.
32. *Franck, L.,* Handbuch der Anatomie der Haustiere, Stuttgart 1871.
33. — — Ein Beitrag zur Rassekunde unserer Pferde, Landwirtschaftlich. Jahrb. Berlin 1875.
34. *Frantzius, A. v.,* Die Urheimat des europ. Hausrindes, Arch. f. Anthrop. 1877.
35. *Gaillard, Cl.,* Le bélier de Mendès ou le monton domestique de l'ancienne Egypte, ses rapports avec les Antilopes vivantes et fossiles, Société d'Anthropologie de Lyon 1901.
36. *Geoffroy Saint-Hilaire, J.,* Domestication et naturalisation des animaux utiles, 3. Aufl., Paris 1854.

Digitized by Google

37. *Girod, P.*, und *Massénat, E.*, Les stations de l'âge du renne dans les vallées de la Vézère et de la Corrèze avec 110 planches hors texte, Paris 1900, Taf. II, fig. 1.

38. *Glur, G.*, Beiträge zur Fauna der Schweizer Pfahlbauten. Inaug.-Dissertat. der philosoph. Fakultät der Univ. Bern 1894.

39. *Hehn, V.*, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien sowie in das übrige Europa. 6. Aufl., neuherausgeg. von *O. Schrader*, mit botan. Beiträgen von *A. Engler*, Berlin 1894.

40. *Jeitteles, L. H.*, Die vorgeschichtlichen Altertümer der Stadt Olmütz u. ihrer Umgebung, Mitt. d. Anthrop. Ges. Wien 1872.

41. *Inostranzeff, A.*, L'homme préhistorique de l'âge de la pierre sur les côtes du lac Ladoga, Petersburg 1882 (in russ. Sprache). Ref. von *E. Cartailhac* in L'Anthropologie 1892.

42. *Issel, A.*, Liguria geologica e preistorica, Genua 1892.

43. *Keller, C.*, Die Tierzucht in der Landwirtschaft, Stuttgart 1893.

44. — — Die afrikan. Elemente in der europ. Haustierwelt, Globus 1897.

45. — — Kritisches über Methoden der Rassen-Forschung, Schweizer. landwirtschaftl. Centralblatt 1898.

46. — — Die Abstammung der Rassen unseres Hausschafes, Österr. Molkereizeitung Nr. 4 u. 5, Wien 1899.

47. — — Fortschritte auf dem Gebiete der Haustierkunde, Globus 1899.

48. — — Verwilderte Haustiere in Sardinien, Globus 1899.

49. — — Die Abstammung des Bündnerschafes und Torfschafes. Vortrag in der II. allgem. Sitzung des Schweiz. naturf. Versamml. in Thusis, 1900.

50. — — Die Abstammung der ältesten Haustiere, Zürich 1902.

51. *Koehl, C.*, Die Bandkeramik der steinzeitlichen Gräberfelder u. Wohnplätze in der Umgegend von Worms. Festschrift zur 34. allgemeinen Versammlung der deutschen anthropologischen Gesellschaft, dargeboten vom Wormser Altertumsverein, Worms 1903.

52. *Krämer, A.*, Schönstes Rind, Berlin 1883.

53. — — Körpermessungen am Rindvieh, Bunzlau 1886.

54. *Krämer, H.*, Die Haustierfunde von Vindonissa, Inaug.-Dissert. d. philosoph. Fakultät d. Univ. Zürich, 1899.

55. *Liebe, K. Th.*, Die Lindenthaler Hyänenhöhle, I u. II im 17. u. 18. Jahresbericht d. Ges. von Freunden d. Naturw. in Gera 1875 u. 1878.

56. — — Die Lindenthaler Hyänenhöhle u. andere diluviale Knochenfunde in Ostthüringen, Arch. f. Anthrop. IX, 1876.

57. *Major Forsyth, C. J.*, Beiträge zur Geschichte der fossilen Pferde, insbes. Italiens, Abh. d. schweiz. paläontolog. Ges. IV, 1877 und VII, 1880.

58. — — Studien zur Geschichte der Wildschweine (Genus Sus), Zoolog. Anzeiger 1883.

59. *Martin, Paul*, Lehrbuch der Anatomie der Haustiere, Stuttgart 1902.

60. *Meyer, H. v.*, Fossile pferdeartige Tiere. Nova Acta Acad. Leopold, 1834, XVI.

61. — — Über fossile Reste von Ochsen, Nova Acta Acad. Leopold, 1835, XVII.

62. *Mieg, M.*, u. *H. G. Stehlin*, Sur l'âge et la faune de la station préhistorique d'Istein, Bull. Soc. des sciences de Nancy 1901.

63. *Nathusius, H. v.*, Die Rassen des Schweines, Berlin 1860.

Digitized by Google

64. *Nathusius, H. v.*, Vorstudien für Geschichte und Zucht der Haustiere, zunächst am Schweineschädel, Berlin 1864.

65. — — Vorträge über Viehzucht und Rassenkenntnis, Berlin 2 Bde., 1872 mit Atlas.

66. *Naumann, E.*, Die Fauna der Pfahlbauten im Starnberger See, Arch. f. Anthrop. VIII, 1875.

67. *Nehring, A.*, Die quaternären Faunen von Thiede und Westeregeln nebst Spuren des vorgeschichtlichen Menschen, Arch. f. Anthrop. X, 1878 u. XI, 1879.

68. — — Übersicht über 24 mitteleurop. Quartärfaunen, Zeitschr. d. Deutschen geolog. Ges. 1880.

69. — — Bericht über neue bei Westeregeln gemachte Funde, nebst Bemerk. über die Vorgeschichte des Pferdes in Europa, Sitzungsber. d. Ges. naturf. Freunde zu Berlin 1883.

70. — — Über eine große wolfsähnliche Hunderasse der Vorzeit (canis fam. decumanus) und über ihre Abstammung, Sitzungsber. der Gesell. naturf. Freunde zu Berlin, Nr. 9, Berlin 1884.

71. — — Über das Diluvialpferd in seinen Beziehungen zum Hauspferde, Landwirtschaftl. Jahrb. 1884 und Zeitschr. f. Ethn. 1883 Verh.

72. — — Über die Gebißentwicklung der Schweine, insbesondere über Verfrühungen und Verspätungen derselben, nebst Bemerkungen über die Schädelform frühreifer und spätreifer Schweine, Landwirtschaftl. Jahrbücher, Berlin 1888.

73. — — Über den Einfluß der Domestikation auf die Größe der Tiere, namentlich über Größenunterschiede zwischen wilden und zahmen Grunzochsen, Sitzungsber. d. Ges. naturf. Freunde zu Berlin, 16. Okt. 1888.

74. — — Bos primigenius, insbesondere über seine Coexistenz mit d. Menschen, Zeitschr. f. Ethnol. 1888 Verh.

75. — — Über das sog. Torfschwein (Sus palustris Rütimeyer), Zeitschr. f. Eth. 1888 Verh.

76. — — Über Torfschwein und Torfrind, Zeitschr. f. Ethnol. 1889 Verh.

77. — — Über Riesen und Zwerge des Bos primigenius, Sitzungsber. d. Ges. naturf. Freunde Berlin 1889.

78. — — Über Atlas nnd Epistropheus von Bos primigenius, Sitzungsber. d. Ges. naturf. Freunde Berlin 1892.

79. *Nörner*, Das Fleckvieh der Schweiz, Berlin 1897.

80. *Nordmann, A. v.*, Palaeontologie Südrußlands, Helsingfors 1858.

81. *Nüesch, J.*, Das Schweizersbild, eine Niederlassung a. palaeolithisch. u. neolithisch. Zeit, 2. Aufl., Neue Denkschriften d. allgem. schweiz. Ges. f. d. ges. Naturwissenschaften, Zürich 1902.

82. — — Das Keßlerloch, eine Höhle aus palaeolithisch. Zeit, Neue Denkschriften d. allgem. schweiz. Ges. f. d. ges. Naturwissenschaften, Zürich 1904.

83. *Otto, A.*, Zur Geschichte der ältesten Haustiere, Breslau 1890.

84. *Otto, Friedr.*, Osteologische Studien zur Geschichte des Torfschweins (Sus scrofa palustris Rütimeyer) und seiner Stellung innerhalb des Genus Bos. Dissert. d. philosoph. Fakultät d. Univ. Bern, Genf 1901 (auch abgedruckt in Revue suisse de Zoologie 1901).

Digitized by Google

85. *Pagenstecher, A.*, Studien zum Ursprung des Rindes mit einer Beschreibung der fossilen Rinderreste des Heidelberger Museums, Fühlings landwirtschaftliche Zeitung, 1878, S. 18.

86. *Piétrement*, Les chevaux dans les temps préhistorique et historique, Paris 1883.

87. *Radde*, On the present range of the Europ. Bison in the Caucasus, Proceedings Zool. Soc. 1893.

88. *Rütimeyer, L.*, Über lebende u. fossile Schweine, Verh. d. naturforsch. Ges. Basel, Heft IV, 1857.

89. — — Untersuchung der Tierreste der Pfahlbauten in der Schweiz, Mitt. d. antiquar. Ges. Zürich, Bd. XIII, 1860.

90. — — Endergebnisse der Untersuchung der Tierreste in den Pfahlbauten, In Ferd. Keller, Pfahlbauten, 4. Bericht, Mitt. d. antiquar. Ges. Zürich, Bd. XIV, 1861.

91. — — Die Fauna der Pfahlbauten, Neue Denkschriften d. allgem. schweiz. Ges. d. ges. Naturwissensch., Bd. XIX, 1862.

92. — — Beiträge zur Kenntnis der fossilen Pferde und zur vergleichenden Odontographie der Huftiere überhaupt. Verh. d. naturforsch. Ges. Basel, Bd. III, 1863.

93. — — Neue Beiträge z. Kenntnis des Torfschweins, Verhandl. d. naturforsch. Ges., Bd. IV, Basel 1864.

94. — — Beiträge zu einer palaeontolog. Geschichte der Wiederkäuer, zunächst an Linné's Genus Bos., Verh. d. naturforsch. Ges. Basel, Bd. IV, 1865. (Vorläufige Mitteilung der Resultate in dem „Versuch einer natürl. Geschichte des Rindes" niedergelegten Studien).

95. — — Über Art und Rasse des zahmen europ. Rindes. Archiv für Anthrop., Heft I, 1866. (Deckt sich teilweise mit dem letzten Abschnitt von „Versuch einer natürl. Geschichte des Rindes").

96. — — Über die Herkunft unserer Tierwelt, eine zoogeogr. Skizze, Basel 1867. (Inhaltsangabe vom Verf. selbst im Arch. f. Anthrop., Bd. II, S. 375.)

97. — — Versuch einer natürl. Geschichte des Rindes, in seinen Beziehungen zu den Wiederkäuern im allgemeinen, eine anatomisch-palaeontologische Monographie von Linné's Genus Bos. Neue Denkschriften d. allgem. schweiz. Ges. d. ges. Naturwissensch., I. u. II. Abt., 1867. Inhaltsangabe vom Verf. selbst im Arch. f. Anthrop., Bd. II, S. 375.

98. — — Über Pliozän u. Eisperiode auf beiden Seiten der Alpen. Ein Beitrag zur Geschichte der Tierwelt in Italien seit der Tertiärzeit, Basel 1876.

99. — — Die Veränderungen der Tierwelt in der Schweiz seit Anwesenheit des Menschen, Basel 1876.

100. — — Einige weitere Beiträge über das zahme Schwein und das Hausrind. Verh. der naturforsch. Ges. Basel, Bd. VI, 1877. I. Sus vittatus Temm., eine Quelle vom Hausschwein. II. Über Prof. M. Wilckens Brachycephalusrasse des Hausrindes.

101. — — Weitere Beiträge zur Beurteilung d. Pferde d. Quaternärperiode. Abh. d. schweiz. palaeontolog. Ges., Bd. II, 1875.

102. — — Die Rinder der Tertiärperiode nebst Vorstudien zu einer natürlichen Geschichte der Antilopen. Abh. d. schweiz. palaeontolog. Ges., Bd. IV u. V. 1877 u. 1878.

Digitized by Google

103. *Rütimeyer, L.*, Über die lebenden und fossilen Wiederkäuer, Genetische Methode in der Craniologie, Verh. d. schweiz. naturforsch. Ges., 1880.

104. — — Equidae (Zur Vorgeschichte des Pferdes). In Alois Koch, Encyclopädie der ges. Tierheilkunde, Bd. II, S. 10, Wien 1885.

105. — — Zur Frage über das Torfschwein und das Torfrind. Zeitschr. f. Ethn. 1888, Verh.

106. — — Gesammelte kleine Schriften nebst autobiogr. Skizze, Basel 1898.

107. *Sanson, A.*, Sur la prétendue transformation du sanglier au cochon domestique, Compte rendu de l'acad. des sciences, Paris 1866.

108. — — Traité de zootechn., III. éd., Paris 1884.

109. — — Sur l'origine des cochons domestiques, Journal de l'anatomie de la physiologie. Réponse à un mémoire de Nehring. Paris 1888.

110. — — Nouvelle note sur les Equidés quaternaires, Bull. Soc. d'Anthropologie de Paris 1897.

111. *Schlosser, M.*, Über die Beziehungen der ausgestorbenen Säugetierfaunen und ihr Verhältnis zur Säugetierfauna der Gegenwart. Biolog. Zentralbl. 1888, Bd. VIII, S. 582—600 u. S. 609—631. (Ausführl. Ref. vom Verf., Arch. Anthrop., Bd. XX, S. 154, Literaturverz.)

112. — — Ausgrabungen und Höhlenstudien im Gebiet des oberpfälzischen u. bayrischen Jura, Korr.-Bl. d. deutschen Ges. f. Anthrop., Ethnologie und Urgeschichte, 1897.

113. *Schoetensack, O.*, Untersuchung von Tierresten aus dem Gräberfelde d. jüngeren Steinzeit bei Worms und aus einer der gleichen Periode angehörigen Mardelle bei Schwabsburg in Rheinhessen. Verh. d. Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg, N. F., Bd. VI, Heft 1, 1898 (siehe auch Verh. d. Berl. anthropolog. Ges., 16. Oktober 1897, u. Zeitschr. d. Vereins zur Erforschung der Rhein-Geschichte u. Altertümer in Mainz, Bd. VI, Heft 2 u. 3, 1900).

114. — — Die Bedeutung Australiens für die Heranbildung des Menschen aus einer niederen Form (darin das Verhältnis des Menschen zum Haushunde behandelt). Verh. d. Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg, N. F., Bd. VII, Heft 1, Heidelberg 1901, und Zeitschr. f. Ethnologie, 1901.

115. *Schumacher, K.*, Bericht über die neolithische Ansiedelung auf dem Michelsberge bei Untergrombach (Amt Bruchsal). Zwanglose Hefte d. Karlsruher Altertumsvereins, Bd. I, Karlsruhe 1891.

116. *Schütz, J. W.*, Zur Kenntnis des Torfschweins, Dissertation d. med. Fakultät, Berlin 1868.

117. *Siber, M.*, Der Hund der Battaks auf Sumatra. Schweizer Hundestammbuch, Bd. II, St. Gallen 1886.

118. *Stehlin, H. G.*, Über die Geschichte des Suidengebisses, Abh. d. schweiz. palaeontologischen Ges., 1899.

119. *Stehlin, H. G.*, u. *Mieg, M.*, Sur l'âge et la faune de la station préhistorique d'Istein, Bull. Soc. des sciences de Nancy, 1901.

120. *Strobel, P.*, u. *Pigorini, L.*, Die Terramaralager d. Emilia, Mitt. d. antiquar. Ges. Zürich, Bd. XIV, Heft 6 (5. Pfahlbaubericht), 1863.

121. *Strobel, P.*, Avanzi animali dei fondi die capanne nel Reggiano. Bull. di paletnologia italiana, 1877.

122. — — Le razze del cane nelle terremare dell' Emilia, Bull. di paletnologia italiana, Bd. VI, 1880.

Digitized by Google

123. *Strobel, P.*, Studio comparativo sul teschio del porco delle mariere, Atti della società italiana di scienze naturali, Vol. XXV, 1882/3.

124. — — Saggio della fauna mammologica delle Stazioni prestoriche dei Monti Lessini veronesi, Bull. di paletnologia italiana, 1890, Serie II, Tomo VI, S. 167 ff.

125. *Struckmann, C.*, Die Einhornhöhle bei Scharzfeld am Harz, Arch. f. Anthrop., Bd. XIV, 1883; Bd. XV, 1884.

126. *Studer, Th.*, Über die Tierreste der Pfahlbaustationen Lüscherz u. Moerigen, Anzeiger f. schweiz. Altertumskunde 1874 und Mitt. der antiquar. Ges., Zürich 1876, Heft 3 (7. Pfahlbautenbericht).

127. — — Beitrag zur Kenntnis der Hunderassen in den Pfahlbauten, Arch. f. Anthropologie, Bd. XII, 1880.

128. — — Die Tierwelt in den Pfahlbauten des Bielersees, Mitt. d. Berner naturforschenden Ges., Nr. 1042, 1883.

129. — — Nachtrag zu dem Aufsatz über die Tierwelt der Pfahlbauten des Bielersees, Mitt. der Berner naturforsch. Ges., 1884.

130. — — Die Hunde der gallischen Helvetier, Schweizer Blätter f. Kynologie, Bd. II, Nr. 17, 1886.

131. — — Der Hund der Battaks auf Sumatra, Schweizer. Hundestammbuch, Bd. III, St. Gallen 1890.

132. — — Zwei große Hunderassen aus der Steinzeit der Pfahlbauten, Mitt. der Berner naturforsch. Ges., 1893, und Schweiz. Hundestammbuch, St. Gallen 1893.

133. — — Beiträge zur Geschichte unserer Hunderassen, Naturwissenschaftl. Wochenschrift, Bd. XII, 1897.

134. — — Über Hunde aus den Crannoges von Irland, Mitt. d. Berner naturf. Ges., 1900.

135. — — Die praehistorischen Hunde in ihrer Beziehung zu den gegenwärtig lebenden Rassen. Abh. d. schweiz. palaeontolog. Ges., 1901, Bd. XXVIII.

136. — — Die Tierreste aus den pleistocaenen Ablagerungen des Schweizersbildes bei Schaffhausen (Beitrag zu *J. Nüesch*, Das Schweizersbild, eine Niederlassung aus palaeolithischer und neolithischer Zeit, 2. Aufl.). Neue Denkschriften der allgemein. schweizer. Gesellsch. für die ges. Naturwissensch., Zürich 1902.

137. — — Die Knochenreste aus der Höhle zum Keßlerloch bei Thayngen (Beitr. zu *J. Nüesch*, Das Keßlerloch, eine Höhle aus palaeolithischer Zeit), Neue Denkschriften d. allgem. schweiz. Ges. f. d. ges. Naturwissenschaften, Zürich 1904.

138. *Sussdorf, M.*, Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der Haustiere, Stuttgart 1895.

139. *Toussaint, H.*, Le cheval dans la station préhistorique de Solutré, Recueil de Méd. vét., Paris 1878.

140. *Weinhold, K.*, Altnordisches Leben, Berlin 1856.

141. *Wilckens, M.*, Die Rinderrassen Mitteleuropas, Grundzüge einer Naturgeschichte des Hausrindes. Wien 1876.

142. — — Über die Schädelknochen des Rindes aus dem Pfahlbau des Laibacher Moores, Mitt. d. anthropolog. Ges., Wien 1877.

143. — — Form und Leben der landwirtschaftlichen Haustiere, Wien 1878.

Digitized by Google

144. *Wilckens, M.*, Über die Brachycephalus-Rasse des Hausrindes und über Dolichocephalie des Rinderschädels überhaupt, Mitt. d. anthropolog. Ges., Wien 1880.

145. — — Grundzüge der Naturgeschichte der Haustiere, Dresden 1880.

146. — — Über den Einfluß der Lebensweise auf Formveränderungen des Gebisses und des Mittelfußes bei einigen Haustieren, Mitt. der anthropolog. Ges., Wien 1884.

147. — — Kritische Bemerkung. über Professor Kalteneggers „Iberisches Hornvieh in den Tiroler und Schweizer Alpen", Mitt. der anthropolog. Ges., Wien 1885.

148. — — Übersicht über die Forschungen auf dem Gebiete der Palaeontologie der Haustiere, Biolog. Zentralblatt, Band IV, 1885 und Band V, 1885/6.

149. — — Über die Geschlechtsverhältnisse u. die Geschlechtsbildung bei Haustieren, Mitt. d. anthrop. Ges., Wien 1886.

150. — — Briefe über landwirtschaftliche Tierzucht, Wien 1887.

151. — — Grundriß der landwirtschaftlichen Haustierlehre, Tübingen 1888.

152. — — Erwiderung auf die „tatsächliche Berichtigung" Kalteneggers über „Iberisches Hornvieh in den Tiroler und Schweizer Alpen", Mitt. der anthropolog. Ges., Wien 1888.

153. — — Beitrag zur Kenntnis des Pferdegebisses mit Rücksicht auf die fossilen Equiden von Maragha in Persien, Nova Acta d. K. Leop. Carol. Deutschen Akademie der Naturforscher, Halle 1888.

154. *Woldrich, J. N.*, Über einen neuen Haushund der Bronzezeit, Mitt. d. anthrop. Ges., Bd. VII, Wien 1877.

155. — — Über die Caniden aus dem Diluvium, Denkschrift der K. Akad. d. Wiss., Wien 1878.

156. — — Beiträge zur Geschichte des fossilen Hundes, Mitt. d. anthrop. Ges., Bd. XI, Wien 1881.

157. — — Die diluvialen Faunen Mitteleuropas, Mitt. d. anthrop. Ges., Bd. XII, Wien 1882.

158. — — Beiträge zur Fauna der Breccien und anderer Diluvialgebilde Österreichs mit besonderer Berücksichtigung des Pferdes, Jahrb. d. K. K. geolog. Reichsanstalt, Bd. XXXII, Heft 4, Wien 1882.

159. — — Diluviale Fauna von Zuzlawitz bei Winterberg im Böhmer-Walde, Sitzber. d. K. Akad. d. Wiss., Bd. LXXXVIII, I. Abt., Okt.-Heft Jahrg. 1883.

160. — — Reste diluvialer Faunen und des Menschen aus dem Waldrevier Niederösterreichs in den Sammlungen des K. K. naturhistor. Hofmuseums in Wien 1893.

161. — — Über die Gliederung der anthropozoischen Formationsgruppe Mitteleuropas mit Rücksicht auf die Kulturstufen des Menschen, Sitzungsbericht d. K. Böhm. Ges. d. Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 1896.

162. *Woldrich, J. N.* u. *Brandt, J. F.*, Diluviale europäisch-nordasiatische Säugetierfauna und ihre Beziehung zum Menschen, Mém. acad. imp., Petersburg 1887.

163. — — Wirbeltierfauna des Pfahlbaues von Ripač bei Bihać, Wissenschaftl. Mitt. aus Bosnien und der Herzegowina, Bd. V, 1897.

Digitized by Google

164. *Woldrich, J. N.*, Übersicht der Wirbeltierfauna des „Böhmischen Massivs" während d. anthropozoischen Epoche, Jahrb. d. K. K. geolog. Reichsanstalt, Bd. XLVII, Heft 3, 1897.

165. *Zittel, K. A.*, Die Räuberhöhle am Schelmengraben, eine praehistorische Höhlenwohnung in der bayerisch. Oberpfalz, Archiv für Anthrop., Bd. V, 1872.

166. — — Handbuch der Palaeontologie, Palaeozoologie, München 1891—1893.

Digitized by Google

Über Salzbildungen in Lösungen,

insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I.

Von

J. W. Brühl und H. Schröder.

Inhalt: I. Einleitung. — II. Spektrochemische Konstanten der Estersalz-Lösungen und ihrer Komponenten: 1. Die homogenen Ester der Kamphokarbonsäure; 2. die als Lösungsmittel benutzten Alkohole; 3. die Natriumalkoholat-Lösungen; 4. die Salzlösungen (Natriumsalze der Ester). — III. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch Ermittelung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals. (Erste Methode.) — IV. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch Ermittelung der optischen Funktionen des Salzmetalls. (Zweite Methode.) — V. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch die spektrochemische Differentialmethode. (Dritte Methode.) — VI. Osmotische und elektrochemische Versuche. — Vergleichung und Erklärung des chemischen Verhaltens der in assoziierenden und der in dissoziierenden Medien gelösten Estersalze der Kamphokarbonsäure. — VII. Zusammenfassung der Resultate.

I. Einleitung.

Die chemischen, wie die physikalischen Eigenschaften der umlagerungsfähigen, sogenannten tautomerisierbaren Gebilde haben schon vor längerer Zeit das Interesse des einen von uns in Anspruch genommen. Vor zehn Jahren hat derselbe zuerst eine eingehende spektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen im homogenen Zustande ausgeführt[1]). Die hierbei gemachten Erfahrungen ermöglichten es dann auch, den so wichtigen Vorgang der tautomeren Umwandlungen in Lösungen, innerhalb verschiedenartiger Medien zu verfolgen[2]).

[1]) *J. W. Brühl*, Studien über Tautomerie. Journ. prakt. Chem. (2) 50, 119 [1894].

[2]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899]; Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 1 [1900].

Digitized by Google

Die tautomerisierbaren Gebilde haben, wie seit jeher bekannt, entweder mehr oder minder saure Eigenschaften, wie die Körper vom Typus des Acetessigesters, oder basische, wie gewisse Amido- resp. Imidoverbindungen, oder sie zeigen gleichzeitig beide Eigenschaften, sind also „amphoter", wie manche Oxime. Wenn diese Körper in einem neutralisierenden Medium gelöst werden, so kann natürlich bei diesem Lösungsvorgange (welcher zugleich eine Salzbildung darstellt) auch unter Umständen, die von der Natur der gelösten Körper und der Lösungsmittel abhängen werden, eine tautomere Umwandlung stattfinden. Hat das gebildete Salz eine andere chemische Konstitution (desmotrope Form) als die ursprüngliche Säure resp. Base, so bezeichnet man dieselben nach *Hantzsch* als „Pseudosäure" oder „Pseudobase".

Die Untersuchung der spektrochemischen Eigenschaften der Lösungen gibt nun, wie in den angeführten Arbeiten gezeigt worden ist, nicht allein darüber Auskunft, ob überhaupt eine tautomere Umwandlung stattgefunden hat, oder nicht, sondern auch über den eventuellen Grad und die Art einer solchen Umlagerung (Enolisation, Ketisation, Aldisation). Demnach muß auch, wie von vornherein keinem Zweifel unterliegen kann, auf spektrochemischen Wege festzustellen sein, ob bei einem Neutralisationsvorgange tautomere Umwandlungen stattfinden oder nicht, eventuell welcher Art diese sind. Es muß also auf diesem Wege auch mit Sicherheit zu entscheiden sein, ob die in Lösung gebrachten Verbindungen etwa Pseudosäuren resp. Pseudobasen sind.

Wegen der großen Bedeutung, welche allem Anschein nach gerade diesen salzbildenden, tautomerisierbaren und zum Teil auch amphoteren Körpern in den Lösungen der belebten Natur — in den organisierten Säften — zukommt, wird die Kenntnis der Vorgänge bei der Salzbildung und überhaupt bei der Lösung solcher Körper auch für die Biochemie von Wichtigkeit werden.

Die vorliegende, in diesem Sinne unternommene Untersuchung schließt sich also den früher von dem einen von uns veröffentlichten Arbeiten über tautomere Verbindungen und über ihre Umwandlungen in Lösungen unmittelbar an. Durch eine bedeutende Erweiterung der Methoden und namentlich auch durch Anwendung derselben gerade auf den Vorgang der Salzbildung sind wir zu Resultaten von fundamentaler Wichtigkeit gelangt. Es hat sich ein höchst interessanter Zusammenhang der chemischen Optik und der Elektrochemie ergeben, welcher für die Theorie der Lösungen

Digitized by Google

und für ihre Anwendung von gleich weittragender Bedeutung werden dürfte.

Als Objekt unserer Untersuchung haben wir den ersten und klassischen Typus der tautomerisierbaren Gebilde gewählt, nämlich den Typus des Acetessigesters. Zu demselben gehören auch die Ester der schon sehr eingehend studierten Kamphokarbonsäure[1]). Weshalb unsere Wahl gerade zuerst auf diese Körper fiel, wird sich aus dem Folgenden ergeben. —

Die merkwürdigen Erscheinungen, welche beim Studium der Reaktionen der Kamphokarbonsäureester und ihrer Natriumsalze zutage traten, haben zu mancherlei Schlüssen und mehr oder weniger begründeten Vermutungen Anlaß gegeben. So war u. a. festgestellt worden, daß diejenigen Natriumverbindungen dieser Ester, welche innerhalb von Benzol, Ligroin, Äther und anderweitigen schlecht dissoziierenden Medien entstehen und darin gelöst bleiben, von Alkylhaloiden absolut nicht verändert werden. Stellt man dagegen die Natriumverbindungen in alkoholischen Lösungen — also in gut dissoziierenden Medien — dar, so lassen sie sich in diesem Zustande, allerdings nur langsam, jedoch vollständig mit den Alkylhaloiden umsetzen. Es bilden sich Alkylderivate, und zwar in diesem Falle ausschließlich Derivate der Ketoform: $C_8H_{14} < \begin{matrix} CR' \cdot CO_2R \\ CO \end{matrix}$ [2]). — Ganz anders wirken Acylhaloide. Diese reagieren sowohl auf die innerhalb Benzol, Äther etc., als auch auf die innerhalb Wasser, Alkoholen u. s. w. gebildeten Natriumsalze mit der größten Leichtigkeit. In diesem Falle bilden sich aber, sei nun das Medium ein dissoziierendes oder ein nicht dissoziierendes, auch nicht die geringsten Spuren von Ketoderivaten, sondern einzig die Enolverbindungen: $C_8H_{14} < \begin{matrix} C \cdot CO_2R \\ \| \\ C \cdot O \cdot Ac \end{matrix}$ [3]).

Eine befriedigende Erklärung für diese höchst auffallenden und wohl bisher beispiellosen Erscheinungen war schwer zu finden. Vorläufig begnügte man sich mit der Annahme, daß es zwei Reihen von Natriumverbindungen gebe, von denen die in alkoholischen Lösungen entstehenden und mit Alkylhaloiden reagierenden

[1]) *J. W. Brühl*, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **24**, 3382, 3708 [1891]; **26**, 290 [1893]; **35**, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; **36**, 668, 1305, 1722, 4272 [1903]; *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, loc. cit. **37**, 2512 [1904].

[2]) *J. W. Brühl*, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3619 [1902]. — [3]) loc. cit. **35**, 4030; **36**, 4273 [1903].

Digitized by Google

die ketonförmigen C-Salze: $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot Na\cdot CO_2R\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$, die in nicht dissoziierenden Medien gebildeten und gegen Alkylhaloide passiven die enolförmigen O-Salze: $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CO_2R\\ \vdots\\ C\cdot ONa\end{matrix}$ darstellen[1]).

Die freien Ester schienen sich dagegen in Lösungen umgekehrt zu verhalten wie die Estersalze. Denn jene lieferten gerade in alkoholischen Medien die für Enole als charakteristisch betrachteten Färbungen mit Eisenchlorid, während diese Reaktion in benzolischen und anderen nicht dissoziierenden Lösungsmitteln ausblieb[2]). Hiernach hatte es also den Anschein, als wenn die freien Ester gerade in alkoholischen Lösungen in Form der Enole enthalten seien, während die in Benzol und dergleichen Medien gelösten Ester als Ketoformen vorlägen. Diese Anschauung ließ sich aber wieder mit den aus dem Verhalten der Estersalze gezogenen, entgegengesetzten Schlußfolgerungen schwer vereinbaren.

Um einen Einblick in diese auf rein chemischem Wege unaufklärbaren und anscheinend ziemlich verwickelten Verhältnisse zu gewinnen, wurde eine umfassende physiko-chemische Untersuchung vorgenommen. Zu dem Zwecke wurden sowohl die Molgewichte der Kamphokarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze, als auch ihr elektrisches Leitvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Ferner wurden die Estersalze hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Wasser, Alkoholen und nicht dissoziierenden Medien, also in bezug auf Hydrolyse, Alkoholyse etc. geprüft. Diese Versuche werden zum größeren Teil erst im VI. Kapitel zu erörtern sein. Hier wenden wir uns zunächst zu der Besprechung unserer eingehenden spektrochemischen Untersuchungen, welche also in erster Linie festzustellen hatten, ob bei der Bildung der Natriumverbindungen der Kamphokarbonsäureester in Lösungen die Konstitution des als (schwache) Säure fungierenden Esters unverändert bleibt, oder ob dabei eine Umlagerung desselben (Enolisation) stattfindet:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CO_2R\\ \vdots\\ CO\end{matrix} \rightleftarrows \begin{cases} C_8H_{14}<\begin{matrix}CNa\cdot CO_2R\\ \vdots\\ CO\end{matrix}\\ C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CO_2R\\ \vdots\\ C\cdot ONa\end{matrix}\end{cases}$$

[1]) a. a. O. **35**, 3632. — [2]) loc. cit. **36**, 671.

Digitized by Google

Es wäre das einfachste und in mancher Beziehung wünschenswert gewesen, diese Salzbildung in wässerigen Lösungen vornehmen und optisch verfolgen zu können. Dies war aber in dem vorliegenden Falle unmöglich. Denn es hatte sich gezeigt, daß die Ester der Kamphokarbonsäure in wässerigen Alkalien entweder nur wenig oder gar nicht löslich sind (Äthyl- resp. Amylester), oder daß sie, wie der Methylester, zwar genügend löslich, aber in der alkalischen Lösung so stark hydrolytisch gespalten sind, daß, wie bei dem Acetessigester in wässerig-alkalischer Lösung, eine sehr rasche Selbstverseifung stattfindet[1]). Der Methylester der Kamphokarbonsäure hatte bei der quantitativen Prüfung das Folgende ergeben[2]).

5,0958 g Ester waren in den berechneten 24,25 ccm 1/1-n Natronlauge gelöst worden und von dieser Lösung (28,5 ccm) wurden je 2 ccm (enthaltend 0,3576 g Ester) mit ca. 1/3-n Salzsäure und Phenolphtaleïn bei 17° titriert. 1 ccm Salzsäure entsprach 0,01349 g Natronlauge.

	nach Minuten	ccm 1/3 HCl	entsprechend Na OH	unverseifter Ester	verseifter Ester	verseift p. Ct.
I.	20	3,18	0,0429	0,2251	0,1325	37,05
	43	2,55	0,0344	0,1805	0,1771	49,53
	50	2,40	0,0324	0,1699	0,1877	52,49
	60	1,35	0,0182	0,0956	0,2620	73,26
II.	6	4,65	0,0627	0,3291	0,0285	7,97
	18	3,45	0,0465	0,2442	0,1134	31,71
	35	2,85	0,0385	0,2017	0,1559	43,60
	53	2,10	0,0283	0,1486	0,2090	58,45
III. für je 4 ccm der Lösung						
	17	7,20	0,0971	0,5096	0,2056	28,75
	57	3,20	0,0432	0,2265	0,4887	68,33
	60	2,90	0,0391	0,2052	0,5100	71,31

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß sich nach ungefähr 1 Stunde mehr als 70 p. Ct. des Estersalzes verseift haben.

Ganz anders verhalten sich aber absolut alkoholische Lösungen der Na-Estersalze. Vermischt man bei 17° 4,5231 g Amylester der Kamphokarbonsäure mit der äquivalenten Menge, d. i. mit 32,14 ccm einer 2,86-volumprozentigen, Natriummethylat-

[1]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3512, 4119 [1902]; **36**, 1310 [1903].

[2]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, loc. cit. **37**, 2521 [1904].

Digitized by Google

lösung in absolutem Methylalkohol und unterwirft je 2 ccm dieser Lösung (36,2 ccm) der Titration mit $^1/_3$-n Salzsäure, indem man gut mit Eis kühlt, dann mit je 2 ccm Wasser versetzt und rasch arbeitet, so findet man nach verschiedenen Zeiten stets die gleiche Menge Natrium wieder:

nach Minuten	verbrauchte ccm $^1/_3$ HCl	gefundene Menge Na in 2 ccm	berechnete Menge Na in 2 ccm
7	2,80	0,0217	0,02163
10	2,80	0,0217	—
20	2,75	0,0213	—
62	2,79	0,0216	—
147	2,78	0,0215	—

Das natrium-kamphokarbonsaure Amyl wird also in absolut methylalkoholischer Lösung bei 17° im Verlaufe mehrerer Stunden gar nicht verseift — was sich durch Fehlen von Hydroxyljonen und durch das Ausbleiben einer Alkoholyse erklärt.

Auch die im Schoße von Benzol, Äther oder Ligroin gebildeten und darin löslichen Natriumsalze der Kamphokarbonsäureester scheinen durchaus beständig zu sein.

Für die spektrochemischen Versuche wurden die Salzbildungen in absolut alkoholischen Lösungen vorgenommen. Es wurde also Natrium in einer bestimmten Menge eines Alkohols, z. B. Methylalkohol, aufgelöst und zu dieser titrierten Flüssigkeit die äquivalente Menge des entsprechenden Esters der Kamphokarbonsäure, also Methylester bei Anwendung von Natriummethylat, hinzugefügt. Sowohl die Bestandteile: der Alkohol, die Natriumalkoholatlösung und der Ester, als auch die Mischung derselben, nämlich die gebildete Salzlösung, wurden optisch untersucht.

Wir haben nun unsere nächstliegende Aufgabe: die chemische Konstitution der gelösten Estersalze der Kamphokarbonsäure zu ermitteln, nach drei spektrochemischen Methoden durchgeführt.

Erste Methode: Die Salzlösung wurde rechnerisch als eine Mischung der angewandten Menge des Esters und der bekannten Menge der Alkoholatlösung behandelt. Nach der optischen Mischungsregel von *Biot* und *Arago* lassen sich dann die Konstanten der Bestandteile ableiten. Auf diese Weise wurde die Mol-Refraktion und -Dispersion des gelösten Esters ermittelt. Es mußte sich auf diesem Wege sofort zeigen, ob der betreffende

Digitized by Google

Ester durch die Lösung in alkoholischem Natriumalkoholat — also bei der Salzbildung — seine ursprüngliche Konstitution beibehalten, oder ob er sie geändert habe. Im ersteren Falle müßte sich Mol-Refraktion und -Dispersion des gelösten und des ungelösten Esters als gleich ergeben, im anderen Falle aber müßten die optischen Werte des gelösten Esters infolge der Umlagerung (Enolisation) ganz auffallend angewachsen sein.

Wir bezeichnen diese erste Methode als Bestimmung der Konstitution der Salze durch Ermittelung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals.

Zweite Methode: Zieht man die Konstanten des in der oben erwähnten Weise ermittelten Salzradikals von denjenigen des Salzes ab, so ergeben sich die Werte des gelösten Metalls. Im Falle das Natrium in diesen Estersalzen an Sauerstoff gebunden ist, also in der Kombination Na O R, wird es voraussichtlich die nämlichen optischen Konstanten aufweisen wie das Natrium in anderen, gewöhnlichen Salzen und in der Natronlauge. Im Falle aber das Metall in diesen Estersalzen nicht an Sauerstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden ist (Ketoform), wird es wahrscheinlich merklich andere Konstanten besitzen.

Wir bezeichnen diese zweite Methode als die Bestimmung der Konstitution der Salze durch Ermittelung der optischen Funktionen des Salzmetalls.

Dritte Methode: Wir bilden die Estersalze, indem wir eine alkoholische Lösung eines Natriumalkoholates mit der äquivalenten Menge des reinen Esters vermischen. Bezeichnen wir das Radikal, welches mit Wasserstoff den Ester, resp. mit Natrium das Estersalz bildet, mit R, so vollzieht sich also die Salzbildung nach dem Schema:

$$HR + C_nH_{2n+1}ONa = NaR + C_nH_{2n+1}OH. \qquad (I)$$

Wenden wir die optische Mischungsregel von *Biot* und *Arago* auf diese Lösungen an, und bezeichnen mit (M) die optische Funktion — also Mol-Refraktion oder -Dispersion — der Glieder dieses Systems, so ergibt sich:

$$(M)NaR - (M)HR = (M)C_nH_{2n+1}ONa - (M)C_nH_{2n+1}OH \qquad (Ia)$$
$$= \triangle = \text{konstant}.$$

Die Differenz $\triangle$ ist eine Konstante, welche nur von der Natur des angewandten Alkohols und von der Konzentration abhängig sein kann.

Digitized by Google

Gleichung (Ia) ist nun offenbar nur insoweit gültig, als die optische Mischungsregel anwendbar ist. Infolge der spektrochemischen Arbeiten des einen von uns ist aber bekannt, daß die optischen Funktionen der chemischen Verbindungen nur in dem Fall sich additiv aus denjenigen ihrer Komponenten zusammensetzen, wenn die atomaren Bindungsverhältnisse unverändert bleiben.

Wenn also bei der Salzbildung eine Umlagerung des Radikals R des Esters zu einem neuen Radikal R′ erfolgt, so wird die Gleichung (Ia) zu den Ungleichungen

$$(M)\,NaR' - (M)\,HR < \triangle \qquad (Ib)$$

oder

$$(M)\,NaR' - (M)\,HR > \triangle. \qquad (Ic)$$

Alle drei möglichen Fälle kommen tatsächlich in der Natur vor, wie schon die früheren Untersuchungen des einen von uns über Lösungen von tautomeren Körpern gezeigt haben[1]). Die Gleichung (Ia) trifft zu, wenn durch den Lösungsvorgang keine Umlagerung stattfindet, also R konstant bleibt; die Beziehung (Ib) gilt, wenn eine Enolform in eine Ketoform übergeht, in welchem Falle ja die optische Funktion des neugebildeten Radikals $R' < R$ wird; die Relation (Ic) entspricht der Umwandlung einer Ketoform in eine Enolform, wodurch bekanntlich die Funktion des umgewandelten $R' > R$ wird.

Im vorliegenden Falle ist die Ungleichung (Ib) ausgeschlossen, denn alle Kamphokarbonsäureester sind im homogenen Zustande zweifellos Ketoverbindungen, sie können somit durch den Lösungsvorgang (Salzbildung) nur entweder in dieser desmotropen Form erhalten bleiben ($R =$ konstant; Gleichung [Ia]), oder sie werden hierdurch enolisiert ($R' > R$; Ungleichung [Ic]).

Die Feststellung der Werte $\triangle$ für die verschiedenen Alkohole einerseits, die Bestimmung der Differenz zwischen den optischen Funktionen der Natriumsalze und der zugehörigen Ester (welche hier die Rolle von Säuren spielen) andrerseits wird also sichere Auskunft darüber geben, ob die Ester bei der Salzbildung unverändert bleiben, oder ob sie hierbei enolisiert werden. Im ersteren Falle wird die erwähnte Differenz $= \triangle$, im anderen Falle wird sie $> \triangle$ sein müssen.

---

[1]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899]; Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, a. a. O. **36**, 1 [1900].

Digitized by Google

Wir bezeichnen diese dritte Methode der Bestimmung der Konstitution der Salze als „spektrochemische Differentialmethode".

Nach einem dieser letzteren Methode im Prinzip ähnlichen Verfahren ist die Salzbildung in wässerigen Lösungen von *Le Blanc* und *Rohland*[1]) bei anorganischen Säuren und organischen Karbonsäuren, und von *Muller* und *Bauer*[2]) bei Oximen untersucht worden. —

Zur Ermittelung der Konstitution der Salze in Lösungen stehen uns also drei spektrochemische Methoden zur Verfügung, welche drei verschiedene Arten von Konstanten liefern, von denen jede Art auf eine bestimmte Konstitution schließen läßt. Diese drei Methoden kontrollieren sich also gegenseitig und verleihen der Untersuchung hierdurch einen hohen Grad von Zuverlässigkeit.

II. Spektrochemische Konstanten der Estersalz-Lösungen und ihrer Komponenten.

1. Die homogenen Ester der Kamphokarbonsäure.

Obwohl die spektrochemischen Konstanten der reinen Kamphokarbonsäureester schon früher festgestellt worden sind[3]), wurden sie doch für die vorliegende Untersuchung von neuem bestimmt, da andere Präparate zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen Ia und Ib zusammengestellt.

Tabelle Ia. Ester der Kamphokarbonsäure.

No.		Temperatur t°	Dichte d_4^t	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
				Hα	D	Hβ	Hγ
1	Kamphokarbonsaures Methyl. Sdp. 146,5° bis 147°. B = 13 mm	14,95	1,0879	1,47922	1,48172	1,48795	1,49312
2	Kamphokarbonsaures Äthyl. Sdp. 151°. B = 12,5 mm	14,00	1,0615	1,47497	1,47741	1,48361	1,48870
3	Kamphokarbonsaures Isoamyl. Sdp. 177° bis 179°. B = 13 mm	13,15	1,0175	1,47171	1,47427	1,48039	1,48548

[1]) *M. Le Blanc*, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 553 [1889]; *M. Le Blanc* und *P. Rohland*, loc. cit. **19**, 261 [1896].

[2]) *P. Th. Muller*, Bull. soc. chim. (3) **27**, 1011 [1902]; *P. Th. Muller* und *Ed. Bauer*, Journ. chim. physique **1**, 190, 203 [1903].

[3]) *J. W. Brühl*, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3515 [1902]. Bei diesen

Digitized by Google

Tabelle Ib.

No.	Formel	Mol-Gewicht P	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			$\frac{(n^2-1)\cdot P}{(n^2+2)\cdot d} = M$			Mol-Refrakt. berech. = M.		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1	$C_8H_{14}(CO)CH\cdot CO\cdot OCH_3$	210,18	0,2608	0,2619	0,0064	54,82	55,05	1,34	54,55	55,19	1,30
2	$C_8H_{14}(CO)CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$	224,20	0,2652	0,2664	0,0066	59,46	59,72	1,48	59,12	59,78	1,41
3	$C_8H_{14}(CO)CH\cdot CO\cdot OC_5H_{11}$	266,26	0,2751	0,2763	0,0068	73,25	73,58	1,81	72,83	73,60	1,74

Wie eine Durchsicht dieser Tabelle Ib zeigt, stimmen bei allen drei Estern die für die verschiedenen Lichtarten beobachteten Molrefraktionen M mit den für die Ketoform berechneten M sehr befriedigend überein. Das gleiche gilt von der beobachteten Moldispersion $M\gamma - M\alpha$ und der berechneten $M\gamma - M\alpha$, was einen besonders wichtigen Beweis für das Vorhandensein der Ketoform bildet, da gerade die Dispersion, als hervorragend konstitutive Äußerung, die Umwandlung einer Ketoform in eine Enolform durch enormes Anwachsen zu erkennen gibt. Die von dem Molgewicht unabhängige spezifische Dispersion $N\gamma - N\alpha$ schwankt bei den drei Estern nur in den engen Grenzen von 0,0064—0,0068 und bezeugt des weiteren das Vorliegen ein und derselben Konstitution.

2. Die als Lösungsmittel benutzten Alkohole.

Da die Estersalze, wie vorher gezeigt worden ist, in Gegenwart von Wasser sehr rasch hydrolytisch gespalten und verseift werden, mußten die als Lösungsmittel dienenden Alkohole absolut wasserfrei sein. Sie wurden durch anhaltendes Kochen mit gebranntem Kalk getrocknet, dann unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert und nur die richtig siedende Mittelfraktion benutzt.

---

früheren Messungen waren durch eine leider zu spät bemerkte Verschiebung des Nullpunktes des Refraktometers die Brechungsindices des Methyl- und des Amylesters etwas zu groß angegeben worden, dem entsprechend auch die spezifische und Molrefraktion. Auf die Dispersion ist diese Verschiebung ohne Einfluß. Die erwähnten Abweichungen waren übrigens, wie die folgenden neuen Bestimmungen zeigen, von gar keiner wesentlichen Bedeutung.

Digitized by Google

In den Tabellen IIa und IIb sind die Konstanten dieser Alkohole zusammengestellt, welche in der Folge benutzt wurden. Die Reinheit der Präparate erhellt aus der vorzüglichen Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Mol-Refraktionen resp. -Dispersionen.

Tabelle IIa. Lösungsmittel.

No.		Temperatur t°	Dichte d^t_4	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
				Hα	D	Hβ	Hγ
1.	Methylalkohol	14,50	0,7980	1,32948	1,33118	1,33490	1,33801
2.	Äthylalkohol .	18,35	0,7917	1,36062	1,36242	1,36662	1,37011
3.	Amylalkohol .	14,60	0,8142	1,40747	1,40963	1,41452	1,41870

Tabelle IIb.

No.	Formel	Mol-Gewicht P	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\cdot\frac{P}{d} = M$			Mol-Refrakt. berech. = M		
			Nα	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	Mα	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Mα	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	CH_3OH .	32,04	0,2553	0,2565	0,0060	8,180	8,218	0,19	8,283	8,226	0,20
2.	C_2H_5OH	46,06	0,2792	0,2804	0,0066	12,86	12,92	0,30	12,85	12,83	0,31
3.	$C_5H_{11}OH$	88,12	0,3026	0,3042	0,0074	26,67	26,79	0,65	26,57	26,64	0,60

3. Die Natriumalkoholatlösungen.

Unter Petroläther auf einer Handwage roh abgewogene, blank geschnittene Natriumstücke wurden in bestimmte Mengen der betreffenden Alkohole eingetragen und unter Abschluß von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit aufgelöst. Wenn hierbei keine absolut klare Lösung erzielt wurde (welche für die optische Untersuchung unerläßlich ist), wurde aus einem mit Natronkalk verschlossenen Scheidetrichter über gereinigte Baumwolle in eine evakuierte Flasche filtriert, wodurch hellklare Filtrate erhalten wurden. Die so vorbereiteten Lösungen titrierte man genau mittelst 1/5 n Oxalsäure und Phenolphtalein. — Jede einzelne Lösung wurde frisch bereitet der optischen Messung unterzogen. Um den Einfluß der Konzentration kennen zu lernen, wurden alle Lösungen der drei

Digitized by Google

Alkoholate in je vier verschiedenen Verdünnungsgraden untersucht.

In den Tabellen IIIa und IIIb sind die Konstanten der Natriumalkoholatlösungen zusammengestellt.

Tabelle IIIa. Natriumalkoholatlösungen.

No.		Gelöste Substanz in Prozenten	Dichte d_4^t	Temperatur t°	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
					Hα	D	Hβ	Hγ
1.	Natrium-methylat-lösung	2,900	0,8201	13,75	1,33629	1,33802	1,34195	1,34509
		4,7431	0,8312	15,05	1,33931	1,34110	1,34507	1,34824
		8,5940	0,8561	15,95	1,34641	1,34818	1,35227	1,35562
		13,770	0,8876	16,75	1,35477	1,35661	1,36095	1,36430
2.	Natrium-äthylat-lösung	4,0236	0,8138	16,25	1,36767	1,36950	1,37391	1,37748
		4,5660	0,8162	16,20	1,36839	1,37020	1,37490	1,37829
		8,1372	0,8309	18,75	1,37248	1,37436	1,37891	1,38258
		10,805	0,8468	13,75	1,37785	1,37986	1,38440	1,38831
3.	Natrium-amylat-lösung	3,1394	0,8211	16,00	1,40934	1,41148	1,41650	1,42065
		6,1581	0,8286	16,50	1,41150	1,41363	1,41861	1,42286
		9,2180	0,8356	17,30	1,41327	1,41539	1,42052	1,42480
		12,347	0,8440	16,00	1,41571	1,41786	1,42303	1,42733

Tabelle IIIb. Natriumalkoholatlösungen.

No.	Formel	Mol-Gewicht	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}=N$			Gelöstes Alkoholat $\frac{100\,N-(100-p)\,N_s}{p}=N_s$			$N_s \cdot P = M$		
		P	N_α	N_D	N_γ	$N_{s\alpha}$	N_{sD}	$N_{s\gamma}-N_{s\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma-M_\alpha$
1.	CH_3ONa	54,08	0,25306	0,25424	0,25904	0,1783	0,1790	0,0058	9,641	9,678	0,317
			0,25171	0,25291	0,25769	0,1798	0,1811	0,0060	9,726	9,794	0,320
			0,24901	0,25016	0,25497	0,1821	0,1829	0,0057	9,848	9,892	0,309
			0,24539	0,24654	0,25130	0,1834	0,1843	0,0054	9,917	9,968	0,294
2.	C_2H_5ONa	68,10	0,27636	0,27760	0,28295	0,2087	0,2097	0,0070	14,22	14,28	0,47
			0,27603	0,27725	0,28266	0,2100	0,2107	0,0076	14,30	14,35	0,52
			0,27385	0,27508	0,28047	0,2136	0,2145	0,0070	14,54	14,60	0,48
			0,27217	0,27346	0,27886	0,2142	0,2159	0,0076	14,59	14,70	0,52
3.	$C_5H_{11}ONa$	110,16	0,30131	0,30269	0,30860	0,2606	0,2609	0,0060	28,70	28,74	0,67
			0,29997	0,30134	0,30722	0,2593	0,2600	0,0062	28,57	28,64	0,68
			0,29858	0,29992	0,30586	0,2587	0,2593	0,0068	28,49	28,55	0,75
			0,29714	0,29849	0,30440	0,2581	0,2590	0,0068	28,43	28,53	0,75

Digitized by Google

Aus Tabelle IIIa ist ersichtlich, daß das in den zugehörigen Alkoholen gelöste Natrium-Methylat, -Äthylat und -Amylat in je annähernd gleichen Konzentrationen untersucht wurden, und zwar bei ca. 3 bis ca. 14 Prozent Alkoholatgehalt. — Die sämtlichen Brechungsindices wachsen, wie auch die Dichten, mit zunehmendem Prozentgehalt an gelöster Substanz.

Die Tabelle IIIb enthält in der linken Abteilung die direkt beobachteten spezifischen Refraktionen N der Lösungen für die Spektrallinien $H\alpha$, D und $H\gamma$. Man bemerkt, daß im Gegensatz zu der Dichte und den Brechungsindices die spezifische Refraktion aller drei Alkoholatlösungen mit wachsender Konzentration abnimmt. In allen Fällen sind diese Werte kleiner als diejenigen der entsprechenden reinen Alkohole. Die Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Natrium bewirkt also stets eine Herabminderung der spezifischen Refraktion.

Die rechte Seite der Tabelle IIIb enthält die spezifische Refraktion N_∞ resp. Dispersion $N_\infty\gamma - N_\infty\alpha$ und die hieraus und dem Molgewicht P sich ergebende Mol-Refraktion resp. -Dispersion des gelösten Alkoholates. Berechnet wurden diese Werte N_∞ aus den beobachteten N der Lösungen, den beobachteten und hier mit N_1 bezeichneten Refraktionen der betreffenden Alkohole (Tabelle IIb), und den Prozentgehalten p, nach der Formel von *Biot* und *Arago:*

$$N_\infty = \frac{100\ N - (100 - p)\,N_1}{p}.$$

Das Refraktionsvermögen N_∞ nimmt bei den in Methyl- resp. Äthylalkohol gelösten Alkoholaten mit wachsender Konzentration zu, bei dem in Amylalkohol gelösten Amylat nimmt es dagegen ab. Auch das Dispersionsvermögen $N\gamma - N\alpha$ zeigt deutlich eine solche spezifische Einwirkung des Lösungsmittels, obwohl der Einfluß der Konzentration hinsichtlich der Dispersion nur sehr gering ist. Denn auch hier ergibt sich eine besondere Stellung des Amylats, indem die Werte $N\gamma - N\alpha$ vom Methylat zum Äthylat wachsen, beim Amylat aber wieder abnehmen. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten sind in der spezifischen Natur der einzelnen Alkoholate und Alkohole zu suchen und in der gegenseitigen chemischen und physikalischen Beeinflussung. Wir werden auf diesen Gegenstand in der Folge noch näher eingehen und

Digitized by Google

die besondere Stellung des Amylalkohols und seines Alkoholats untersuchen.

Aus den Mol-Refraktionen M und den Mol-Dispersionen $M\gamma - M\alpha$ ersieht man nun ganz klar, daß die jeweiligen Einflüsse der Lösungsmittel sich doch in allen Fällen in so engen Grenzen halten, daß die Homologiedifferenz für das Inkrement CH_2:

$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
4,57	4,60	0,11

auch bei diesen gelösten Alkoholaten für ähnliche und namentlich die stärkeren Konzentrationen recht annähernd zutrifft.

4. Die Salzlösungen (Natriumsalze der Ester).

Die Natriumsalze der Ester wurden hergestellt, indem zu jeder einzelnen, frisch bereiteten und sofort physikalisch untersuchten Natriumalkoholatlösung alsbald die äquivalente Menge des betreffenden Esters hinzugefügt und diese Lösung dann nach geschehenem Temperaturausgleich wieder unmittelbar optisch gemessen wurde[1]). Aus der 2,900 prozentigen Natriummethylatlösung entstand beispielsweise durch Vermischung mit der äquivalenten Menge Methylester eine 11,10 prozentige Lösung des Natrium-Methylestersalzes in Methylalkohol, aus der 12,347 prozentigen Natriumamylatlösung eine 24,71 prozentige Lösung des Natrium-Amylestersalzes in Amylalkohol. Die jeweiligen Konzentrationen der Alkoholat- und der daraus hergestellten Salzlösung variieren somit im Prozentgehalt sehr beträchtlich, in der Normalität dagegen nicht erheblich. Obwohl der Einfluß der Konzentration, wie wir schon sahen, nur ein schwacher ist, war bei den im folgenden zu ermittelnden Beziehungen der Salzlösungen zu ihren Komponenten eine jeweils annähernd gleiche Normalität immerhin nicht unerwünscht.

---

[1]) Die Lösungen des Methylesters in Natriummethylatlösungen sind gelb gefärbt und werden mit der Zeit, jedoch erst nach Tagen, sichtbar dunkler, die entsprechenden Lösungen des Äthylesters sind schwächer gelb, die des Amylesters fast farblos, dunkeln aber mit der Zeit ebenfalls etwas nach. Es findet also eine allmähliche, aber sehr langsame Veränderung aller dieser Lösungen (Verharzung?) statt. Der Farbenwechsel bei der Salzbildung ist bekanntlich eine auch bei farblosen, insbesondere tautomerisierbaren Körpern sehr häufige Erscheinung.

Digitized by Google

In den Tabellen IVa und IVb sind die an den Salzlösungen gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle IVa. Natriumsalze der Ester.

No.		Gelöste Substanz in Prozenten	Dichte d_4^t	Temperatur t°	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
					Hα	D	Hβ	Hγ
1.	Natriumsalz des kamphokarbonsauren Methyls, gelöst in Methylalkohol.	11,10	0,8355	18,40	1,34679	1,34868	1,35306	1,35696
		17,09	0,8556	18,60	1,35700	1,35900	1,36399	1,36828
		27,46	0,8949	16,75	1,37634	1,37904	1,38502	1,39008
		38,29	0,9353	17,20	1,39813	1,40074	1,40797	1,41437
2.	Natriumsalz des kamphokarbonsauren Äthyls, gelöst in Äthylalkohol.	12,74	0,8293	18,40	1,37678	1,37923	1,38445	1,38885
		14,20	0,8349	17,40	1,37960	1,38198	1,38713	1,39167
		23,00	0,8618	17,60	1,39186	1,39422	1,40027	1,40551
		28,71	0,8825	15,25	1,40123	1,40383	1,41036	1,41610
3.	Natriumsalz des kamphokarbonsauren Amyls, gelöst in Amylalkohol.	7,57	0,8301	16,80	1,41332	1,41564	1,42109	1,42558
		13,89	0,8447	17,20	1,41888	1,42124	1,42709	1,43204
		19,60	0,8589	17,00	1,42425	1,42673	1,43291	1,43824
		24,71	0,8716	17,45	1,42913	1,43171	1,43821	1,44391

Tabelle IVb. Natriumsalze der Ester.

No.	Formel	Mol-Gewicht	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			Gelöstes Salz $\frac{100N-(100-p)N_l}{p} = N_s$			$N_s \cdot P = M$		
		P	Nα	ND	Nγ	$N_s\alpha$	N_sD	$N_s\gamma - N_s\alpha$	Mα	MD	$M\gamma - M\alpha$
1.	$C_9H_{14}NaO \cdot CO \cdot OCH_3$ Methylestersalz in Methylalkohol.	232,22	0,25540	0,25665	0,26214	0,2563	0,2580	0,0128	59,52	59,92	2,97
			0,25601	0,25730	0,26325	0,2595	0,2613	0,0134	60,27	60,67	3,09
			0,25662	0,25826	0,26494	0,2601	0,2629	0,0145	60,40	61,06	3,37
			0,25812	0,25962	0,26738	0,2627	0,2647	0,0145	61,00	61,46	3,37
2.	$C_9H_{14}NaO \cdot CO \cdot OC_2H_5$ Äthylestersalz in Äthylalkohol.	246,24	0,27720	0,27881	0,28509	0,2635	0,2676	0,0169	64,89	65,90	4,16
			0,27719	0,27870	0,28501	0,2651	0,2681	0,0153	65,27	66,02	3,77
			0,27622	0,27769	0,28470	0,2662	0,2685	0,0148	65,56	66,11	3,65
			0,27545	0,27702	0,28441	0,2661	0,2685	0,0149	65,54	66,12	3,65
3.	$C_9H_{14}NaO \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$ Amylestersalz in Amylalkohol.	288,30	0,30059	0,30207	0,30839	0,2756	0,2779	0,0137	79,44	80,13	3,96
			0,29887	0,30036	0,30708	0,2755	0,2775	0,0137	79,42	80,00	3,96
			0,29724	0,29875	0,30578	0,2751	0,2770	0,0135	79,32	79,86	3,89
			0,29584	0,29739	0,30471	0,2751	0,2771	0,0136	79,31	79,88	3,92

Digitized by Google

Aus Tabelle IV a ist ersichtlich, daß die Dichte und die sämtlichen Brechungsindices der Salzlösungen mit wachsender Konzentration zunehmen.

Die linke Seite der Tab. IV b enthält die spezifische Refraktion N der Lösung, die rechte Seite die entsprechenden Werte N_n des gelösten Salzes, zu deren Ableitung die hier mit N, bezeichneten Refraktionskonstanten der Natriumalkoholatlösungen (Tabelle III b, links) dienten. In der rechtsseitigen Abteilung von Tabelle IV b findet man noch die Molwerte M des gelösten Salzes.

Überblickt man die Zahlenwerte der Tabelle IV b, so zeigt sich wieder überall der spezifische Einfluß der Lösungsmittel, welcher hier bei den Salzlösungen, resp. bei den gelösten Salzen noch stärker hervortritt als bei den Alkoholaten.

Die Einflüsse der lösenden Medien können gleichzeitig sowohl physikalischer, als auch chemischer Art sein und, indem sie sich superponieren, komplizierte Wirkungen zur Folge haben[1]).

Solche Komplikationen machen sich besonders in den Konstanten der gelösten Salze, welche auf der rechten Seite der Tabelle IV b zusammengestellt sind, bemerkbar. Die aus den Lösungen abgeleiteten Refraktionswerte N_n nehmen bei dem Methyl- und Äthylestersalz mit wachsender Konzentration zu, beim Amylestersalz sind sie aber fast konstant (sehr schwach abnehmend). Die Dispersionswerte $N_n\gamma - N_n\alpha$ nehmen dagegen mit wachsender Konzentration nur beim Methylestersalz zu, beim Äthylestersalz nehmen sie ab und beim Amylestersalz werden sie wieder konstant.

---

[1]) Einer dieser physikalischen Einflüsse läßt sich ganz deutlich nachweisen. Wir finden nämlich, daß die spezifische Refraktion N der Salzlösungen (Tab. IV b, links) in der Äthyl- und Amylreihe mit wachsender Konzentration ausnahmslos abnimmt, im Gegensatz zu der Methylreihe, wo ebenso ausnahmslos eine Zunahme erfolgt. Es hängt dies nun offenbar damit zusammen, daß die spezifische Refraktion des Äthyl- und Amylalkohols, resp. der entsprechenden Natriumalkoholatlösungen größer ist als die Refraktion des homogenen kamphokarbonsauren Äthyl- resp. Amylesters. Setzt man nun zu dem stärker brechenden Mittel (Äthyl- oder Amylalkoholat) das schwächer brechende (Äthyl- oder Amylester) in immer steigenden Mengen hinzu, so muß die spezifische Refraktion der entstehenden Salzlösungen stetig abnehmen. In der Methylreihe ist dies optische Verhältnis zwischen Ester und Alkohol, resp. Alkoholatlösung umgekehrt, daher zeigt sich hier die Erscheinung, daß mit zunehmender Konzentration das spezifische Brechungsvermögen der Salzlösung steigt.

Digitized by Google

Die Gesamtwirkung der verschiedenartigen Einflüsse des Mediums, welche hier alle auf das gelöste Salz übertragen sind, ist um so stärker, je größer die Menge des Lösungsmittels, also je geringer der Gehalt an gelöstem Salz in der Lösung, aus der die Salzkonstanten abgeleitet wurden, ist.

Dies zeigt sich am klarsten bei Durchsicht der molaren Werte, der Molrefraktion M und der Moldispersion $M\gamma - M\alpha$, deren Abhängigkeit von der Natur und Konzentration des Mediums natürlich die nämliche ist, wie die der spezifischen, d. h. durch das Molgewicht dividierten Werte N_n resp. $N_n\gamma - N_n\alpha$. Zieht man nämlich die Homologiedifferenzen der Molkonstanten für CH_2 zwischen Äthyl- und Methylestersalz, und für $3\,CH_2$ zwischen Amyl- und Äthylestersalz, so ergeben sich bei den verdünnten Lösungen ganz erhebliche Abweichungen von den Standartwerten:

	$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
CH_2	4,57	4,60	0,11
$3\,CH_2$	13,71	13,81	0,33.

Bei den verdünntesten Lösungen findet sogar keine Zunahme, sondern eine durchaus abnorme Abnahme der Moldispersion $M\gamma - M\alpha$ beim Übergang vom Äthyl- zum Amylestersalz statt.

Diese höchst merkwürdigen Abweichungen von der Homologieregel, welche in allen Fällen bei der Dispersion, als der empfindlichsten und konstitutivsten Eigenschaftsäußerung, am auffallendsten hervortreten, verschwinden nun, wenn anstatt der aus den verdünntesten, die aus den konzentriertesten Lösungen abgeleiteten Molwerte der gelösten Salze miteinander verglichen werden. Die Salze erweisen sich dann als optisch homolog, und insbesondere verschwindet auch jede Abnormität hinsichtlich der Dispersion, wenn man die Kleinheit dieser Konstanten und die möglichen Versuchsfehler berücksichtigt.

Die vorstehenden Tatsachen und namentlich auch das in jeder Beziehung eigenartige Verhalten der Estersalze in amylalkoholischer Lösung weisen deutlich darauf hin, daß ganz intensive, also chemische Wechselwirkungen zwischen gelöstem Salz und Medium vorliegen und daß der Amylalkohol als Lösungsmittel eine chemisch wesentlich andere Rolle spielt wie der Methyl- und Äthylalkohol. Die Tatsachen drängen zu dem Schluß, daß die Estersalze in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen sich in irgend einem Zustande befinden, der grundverschieden von

Digitized by Google

dem Zustande dieser Estersalze in konzentrierten und in allen amylalkoholischen Lösungen ist. Wir werden im weiteren Verlaufe der Untersuchung die obigen Erscheinungen sich völlig aufklären sehen.

III. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch Ermittlung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals.

(Erste Methode).

Wir betrachten, wie in der Einleitung erörtert wurde, die durch Eintragen der äquivalenten Menge von reinem Ester in die betreffende Natriumalkoholatlösung erhaltene (Salz-)Lösung als eine Mischung der Komponenten: des Esters und der Alkoholatlösung. Wir kennen die spezifischen Refraktionen der Salzlösung (Tabelle IVb, linke Abteilung, Seite 133) und bezeichnen sie hier mit N, wir kennen ferner die spezifischen Refraktionen der Natriumalkoholatlösungen (Tabelle IIIb, links, S. 130), die wir hier mit N, bezeichnen, und wir kennen ferner alle in Betracht kommenden Konzentrationen p. Aus diesen Daten berechnen wir die spezifische Refraktion $N_{,,}$ des zweiten Komponenten, nämlich des **gelösten** Esters, nach der Mischungsregel von *Biot* und *Arago*.

In der folgenden Tabelle V sind die in der oben erwähnten Weise berechneten spezifischen Refraktionen $N_{,,}$ und die Molrefraktionen M, sowie die spezifischen und molaren Dispersionen $N_{,,}\gamma - N_{,,}\alpha$ resp. $M\gamma - M\alpha$ aller in den Alkoholaten gelösten Ester vereinigt.

Tabelle V. Spezifische und Mol-Refraktion der Ester, berechnet aus den Lösungen ihrer Natriumsalze.

No.		Mol-Gewicht P	$\frac{100\ N-(100-p)\ N_{,}}{p} = N_{,,}$				$N_{,,} \cdot P = M$			
			$N_{,,}\alpha$	$N_{,,}D$	$N_{,,}\gamma$	$N_{,,}\gamma - N_{,,}\alpha$	$M\alpha$	MD	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
1.	Kamphokarbons. Methyl, gelöst in methylalkoholisch. Na-Methylat.	210.18	0.2763	0,2783	0,2899	0,0136	58,07	58,49	60,93	2,86
			0,2795	0,2813	0,2937	0,0142	58,75	59,13	61,72	2,97
			0,2795	0,2827	0,2950	0,0155	58,75	59,41	62,01	3,26
			0,2822	0,2843	0,2977	0,0155	59,31	59,76	62,57	3,26
2.	Kamphokarbons. Äthyl, gelöst in äthylalkoholisch. Na-Äthylat.	224,20	0,2836	0,2881	0,3014	0,0178	63,58	64,58	67,58	4,00
			0.2850	0,2884	0,3007	0,0157	63,89	64,67	67,43	3,54
			0.2852	0,2875	0,3007	0,0155	63,94	64,47	67,41	3,47
			0,2847	0,2871	0,3002	0,0155	63,83	64,36	67,28	3,45
3.	Kamphokarbons. Amyl, gelöst in amylalkoholisch. Na-Amylat.	266.26	0.2911	0,2938	0,3055	0,0144	77,50	78,22	81,35	3,85
			0,2913	0,2938	0,3062	0,0149	77,58	78,22	81,52	3,94
			0,2912	0,2935	0,3055	0,0143	77,54	78,14	81,38	3,79
			0.2914	0,2937	0,3058	0,0144	77.60	78,19	81,41	3,81

Digitized by Google

Eine vorher bei den gelösten Salzen festgestellte Erscheinung, nämlich das singuläre Verhalten in amylalkoholischer Lösung, ist hier auch für die gelösten Ester zu konstatieren. Wir finden nämlich, daß die aus den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen abgeleiteten Mol-Refraktionen M und -Dispersionen $M\gamma - M\alpha$ mit der Konzentration bedeutend variieren, insbesondere ist dies bei den methylalkoholischen Lösungen sehr auffallend, aber auch bei den äthylalkoholischen ganz unverkennbar. Bei den amylalkoholischen Lösungen sind dagegen alle diese spektrochemischen Funktionen innerhalb der Fehlergrenzen konstant, also von der Konzentration unabhängig. Auch hier gibt die Moldispersion als sensitivste Äußerung das klarste Bild von der prinzipiellen Verschiedenheit des Zustandes des gelösten Esters — einerseits in methyl- und äthylalkoholischer, andrerseits in amylalkoholischer Lösung.

Wir haben nun diese Konstanten der gelösten Ester mit denjenigen zu vergleichen, welche die Ester im homogenen, also im ungelösten Zustande besitzen, und wir werden dadurch feststellen, ob und welche Art von physikalischen und chemischen Veränderungen der reinen Ester durch den Lösungsvorgang (Salzbildung) bewirkt werden.

Tabelle VI. Differenzen zwischen der Mol-Refraktion resp. Mol-Dispersion der gelösten und der ungelösten Ester.

No.	M Ester (berechnet aus der Lösung)	M Ester (homogen)			
		$H\alpha$	D	$H\gamma$	$H\gamma - H\alpha$
1.	mittelst der Methylester	3,25	3,44	4,77	1,52
	gelöst in	3,93	4,08	5,56	1,63
	methylalkoholischem	3,93	4,36	5,85	1,92
	Na-Methylat.	4,49	4,71	6,41	1,92
	Mittel:	**3,90**	**4,15**	**5,65**	**1,75**
2.	mittelst der Äthylester	4,12	4,86	6,64	2,52
	gelöst in	4,43	4,95	6,49	2,06
	äthylalkoholischem	4,48	4,75	6,47	1,99
	Na-Äthylat.	4,37	4,64	6,34	1,97
	Mittel:	**4,35**	**4,80**	**6,48**	**2,13**
3.	mittelst der Amylester	4,25	4,64	6,29	2,04
	gelöst in	4,33	4,64	6,46	2,13
	amylalkoholischem	4,29	4,56	6,27	1,98
	Na-Amylat.	4,35	4,61	6,35	2,00
	Mittel:	**4,30**	**4,61**	**6,34**	**2,04**

Digitized by Google

Zu diesen Vergleichungen eignen sich am besten die molaren Konstanten M resp. $M\gamma - M\alpha$. Eine Gegenüberstellung dieser Funktionen der gelösten Ester (Tabelle V, rechts, S. 136) und der ungelösten (Tabelle Ib, rechts, S. 128) lehrt nun auf den ersten Blick, daß die gelösten Ester ausnahmslos sehr viel größere Konstanten aufweisen als die ungelösten Ester.

In der Tabelle VI (S. 137) sind die Differenzen zwischen den spektrochemischen Funktionen (Molrefraktion M resp. Moldispersion $M\gamma - M\alpha$) der gelösten und der ungelösten Ester zusammengestellt.

Die Anordnung des Beobachtungsmaterials in dieser Tabelle ist die nämliche wie bisher; d. h. alle Konstanten sind für wachsende Konzentration an dem gelösten Körper (hier also an gelöstem Ester) angeordnet. Für jeden derselben ergibt die oberste Horizontalreihe die Differenz zwischen den optischen Funktionen des in schwächster Konzentration (größter Verdünnung) gelösten und den Funktionen des reinen, ungelösten Esters; die unterste Horizontalreihe zeigt jedesmal die Differenz zwischen dem in stärkster Konzentration (kleinster Verdünnung) gelösten und dem ungelösten Ester.

Bei allen drei Estern sind die Differenzen sehr verschieden groß und die Mittelwerte der entsprechenden Konstanten (in erster Annäherung) ungefähr gleich. Geradezu enorm müssen diese Differenzen hinsichtlich der Dispersion genannt werden. Denn sie sind sogar größer als selbst die ganze Dispersion der ungelösten Ester:

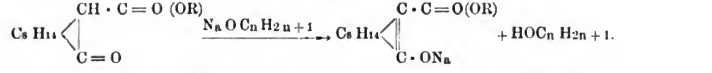
	$M\gamma - M\alpha$ ungelöster Ester	$(M'\gamma - M'\alpha) - (M\gamma - M\alpha)$ gelöster — ungelöster Ester (Mittelwerte)
Kamphokarbons. Methyl	1,30	1,75
„ Äthyl	1,41	2,13
„ Amyl	1,74	2,04.

Alle diese Erscheinungen, insbesondere die kolossale Änderung der Dispersion, hat nun der eine von uns schon früher bei den tautomeren Umwandlungen in Lösungen nachgewiesen[1]). Wir dürfen es daher als sicher hinstellen, daß alle drei Kamphokarbon-

[1]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899]; Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 1 [1900].

Digitized by Google

säureester bei der Salzbildung eine Umlagerung erfahren. — Da die sämtlichen Funktionen des umgewandelten (gelösten) Esters größer sind als die der homogenen, so ergibt sich mit gleicher Bestimmtheit, daß der Bindungswechsel in einer Enolisation besteht, daß also die Estersalze Sauerstoffsalze sind:



Die enorme Größe der obigen Inkremente, besonders hinsichtlich der Dispersion, entspricht auch insofern allen bisherigen Erfahrungen, als, wie die obigen Formeln zeigen, die nicht konjugierten Doppelbindungen

$O=C-C-C=O$ in die konjugierten $O=C-C=C-O-$ umgewandelt wurden. Hierdurch wird aber bekanntlich immer eine excessive Erhöhung des optischen Effekts und namentlich der Dispersion hervorgerufen. Gerade in Lösungen kommt infolge des Einflusses der Medien die Wirkung der obigen Konjugation zu ganz besonders auffallender Geltung, wie auch schon die oben citierten Untersuchungen des einen von uns ergeben haben.

Wir wiesen im vorstehenden darauf hin, daß die Mittelwerte der Differenzen bei den drei Estern in erster Annäherung ungefähr gleich seien. Betrachten wir aber anstatt dieser Mittelwerte, welche alle speziellen Einflüsse von Natur und Konzentration des Mediums verwischen, den Gang der Differenzen im einzelnen, so bemerken wir wieder das eigenartige Verhalten der amylalkoholischen Lösungen. Nur bei diesen sind die Werte praktisch konstant, während sie namentlich bei den methylalkoholischen, aber auch bei den äthylalkoholischen Lösungen von jenen Einflüssen der Natur und Konzentration der Medien deutlich abhängig sind.

Wir gelangen damit zur Untersuchung der Frage: Was ist die Ursache dieses überall beobachteten verschiedenartigen Verhaltens der methyl- und äthylalkoholischen Lösungen einerseits und des der amylalkoholischen andrerseits?

In einer neulichen Vorarbeit[1]), deren Zahlenresultate wir hier im Auszuge im Kapitel VI mitteilen, haben wir sowohl durch die ebullioskopische Methode, als auch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit sicher nachgewiesen, daß das Natriumsalz des kam-

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **37**, 2515, 2519 [1904].

Digitized by Google

phokarbonsauren Methyls, gelöst in Methylalkohol, jonisiert ist. Bekanntlich ist nun auch der Äthylalkohol noch ein recht gutes Jonisationsmittel, während bei den Homologen die jonisierende Kraft mit wachsendem Molgewicht rasch abnimmt. Der Amylalkohol ist ein sehr schlechtes Jonisationsmittel. — Diese Tatsachen erklären den fraglichen Sachverhalt vollständig.

Das Salz des Methylesters wird durch Methylalkohol jonisiert, und so auch das Salz des Äthylesters durch Äthylalkohol; nicht oder kaum jonisiert wird dagegen das Salz des Amylesters durch Amylalkohol. Da nun die Jonenbildung nicht nur von der Natur des Mediums, sondern auch von der Verdünnung bedingt wird, so sehen wir die Differenz zwischen den optischen Funktionen des gelösten (und eventuell auch jonisierten) Esters R'H und denen des homogenen und immer nicht jonisierten Esters RH:

$$D = (M)R'H - (M)RH \qquad (1)$$

bei den jonisierenden methyl- und äthylalkoholischen Lösungen mit der Verdünnung sich ändern, bei den nicht jonisierenden amylalkoholischen aber konstant bleiben. Es ist auch klar, weshalb die Änderungen in den beiden erstgenannten Lösungen nicht identisch sind: Denn nicht nur sind die beiden Medien verschieden, sondern auch die beiden Anjonen. In methylalkoholischer Lösung befindet sich das Anjon des Methylesters, in äthylalkoholischer aber das Anjon des Äthylesters.

Das spektrochemische Verhalten liefert also ein ausgezeichnetes Kriterium des Jonisationsvermögens der Medien[1]), was wir weiter unten noch in anderer Weise werden bestätigen können.

Aus der obigen Gleichung (1) lassen sich die optischen Funktionen des salzbildenden Radikals R' ableiten:

$$(M)R' = D + (M)R \qquad (2)$$

und wir könnten demgemäß auch die numerischen Werte sowohl der jonisierten, als auch die der nicht jonisierten Salzradikale R' für jedes Medium ermitteln. Doch verzichten wir hier auf diese kein spezielles Interesse bietende Ausrechnung.

---

[1]) Hierauf ist bereits früher von dem einen von uns in seiner Untersuchung über „Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange" (loc. cit.) hingewiesen worden.

Digitized by Google

IV. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch Ermittlung der optischen Funktionen des Salzmetalls.

(Zweite Methode.)

Wir ermitteln die Atomrefraktion des Natriums, (r)Na, in den Salzen der Kamphokarbonsäureester, NaR', wenn wir von den Molwerten (M) die optischen Äquivalente des Salzradikals R' abziehen:

$$(M)NaR' - (M)R' = (r)Na \qquad (3)$$

oder, was auf dasselbe herauskommt, indem wir von (M)NaR' die Molwerte der gelösten (salzbildenden) Ester HR', vermindert um die Atomrefraktion (r)H des Wasserstoffs, subtrahieren:

$$(M)NaR' - [(M)HR' - (r)H] = (r)Na. \qquad (4)$$

In gleicher Weise ergeben sich die Atomrefraktionen des Natriums in den Alkoholaten, indem man die Differenz

$$(M)NaO C_nH_{2n+1} - [(M)HO C_nH_{2n+1} - (r)H] = (r)Na \qquad (5)$$

bildet. In der Tabelle VII sind für beide Arten von Verbindungen diese Natriumfunktionen zusammengestellt, rechts für die Salze, links für die Alkoholate.

Werte für die Atomrefraktion r Na des Natriums berechnet aus:

Tabelle VII.

No.	M — (M — r H) Na-Alkoholat — Alkohol	Hα	D	Hγ	Hγ-Hα	No.	M — (M — r H) Na-Ester — Ester (aus Lösung)	Hα	D	Hγ	Hγ-Hα
1.	aus Natrium-	2,57	2,51	2,73	0,16	1.	aus Natriumsalz	2,54	2,48	2,70	0,16
	methylat	2,65	2,63	2,81	0,16		des kamphokarb.	2,62	2,59	2,78	0,16
	gelöst in	2,77	2,73	2,92	0,15		Methyls	2,75	2,70	2,90	0,15
	Methylalkohol	2,84	2,80	2,98	0,14		gelöst in Methylalkohol	2,79	2,75	2,94	0,15
	Mittel:	2,71	2,67	2,86	0,15		Mittel:	2,68	2,63	2,83	0,15
2.	aus Natrium-	2,46	2,41	2,67	0,21	2.	aus Natriumsalz	2,41	2,37	2,61	0,20
	äthylat	2,54	2,48	2,80	0,26		des kamphokarb.	2,48	2,40	2,75	0,27
	gelöst in	2,78	2,73	3,00	0,22		Äthyls	2,72	2,69	2,94	0,22
	Äthylalkohol	2,83	2,83	3,07	0,25		gelöst in Äthylalkohol	2,81	2,81	3,05	0,24
	Mittel:	2,66	2,62	2,91	0,23		Mittel:	2,61	2,58	2,88	0,23
3.	aus Natrium-	3,14	3,00	3,20	0,06	3.	aus Natriumsalz	3,04	2,96	3,19	0,15
	amylat	3,01	2,90	3,08	0,07		des kamphokarb.	2,94	2,83	3,00	0,06
	gelöst in	2,93	2,81	3,07	0,14		Amyls	2,88	2,77	3,02	0,14
	Amylalkohol	2,87	2,79	3,01	0,14		gelöst in Amylalkohol	2,81	2,74	2,96	0,15
	Mittel:	2,98	2,87	3,09	0,11		Mittel:	2,92	2,83	3,04	0,12

Digitized by Google

Schon auf den ersten Blick ergibt sich eine geradezu glänzende Übereinstimmung der sämtlichen optischen Funktionen (Refraktion und Dispersion) des Natriums in den Salzen und in den Alkoholaten.

Bis ins einzelne und für jede entsprechende Konzentration (annähernd gleiche Normalität von Na-Alkoholat resp. Na-Salz) ist die Übereinstimmung der Zahlen eine äußerst genaue. Die Mittelwerte für jedes Lösungsmittel und für jede Art von Alkoholat und zugehörigem Salz sind fast absolut gleich.

Da nun in den Alkoholaten das Natrium an Sauerstoff gebunden ist, so folgt aus dem Gesamtergebnis der Tabelle VII, daß auch in allen Salzen der Kamphokarbonsäureester das Metall mit dem Sauerstoff vereinigt ist.

Diese zweite Methode der Konstitutionsbestimmung führt also zu dem gleichen Resultate wie die erste: daß diese Estersalze Enolverbindungen sind.

Aber die Tabelle VII ergibt noch andere, ganz außergewöhnlich interessante Tatsachen und Beziehungen.

Wir finden zunächst die typische Erscheinung wieder, daß die Zahlenwerte bei den methyl- und den äthylalkoholischen Lösungen übereinstimmen, dagegen von denen der amylalkoholischen Lösungen stark abweichen. Dies zeigt sich sowohl bei der Vergleichung der Mittelwerte, als auch, und dies ist besonders wichtig, bei den größten Verdünnungen (oberste Horizontalreihe für jedes Lösungsmittel), und zwar mit erstaunlicher Schärfe, und sowohl bei den Alkoholaten, wie auch bei den Salzen. Auch hinsichtlich der Abhängigkeit vom Verdünnungsgrade nehmen die amylalkoholischen Lösungen eine Separatstellung ein. Bei denselben fallen die Atomrefraktionen mit zunehmender Konzentration, bei den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen wachsen sie.

Vergleichen wir nun anstatt der Mittelwerte der Atomrefraktionen, oder derjenigen für die größten Verdünnungen, die Werte für die kleinsten Verdünnungen, so ergibt sich ein Resultat von fundamentaler Bedeutung: **alle Lösungsmittel werden gleichwertig.**

Bei größter Konzentration an Alkoholat oder an Salz sind die Atomrefraktionen des Natriums in allen drei Medien und in allen sechs Natriumverbindungen fast

Digitized by Google

absolut gleich. — In verdünnten Lösungen sind dagegen die Atomrefraktionen des Natriums verschieden insofern, als sie bei den amylalkoholischen Lösungen um mindestens 20 Prozent größer sind, als bei den untereinander sehr annähernd gleichartigen methyl- und äthylalkoholischen Lösungen.

Alle diese merkwürdigen Beziehungen sind auch mehr minder deutlich bei der Atom-Dispersion für $H\gamma$—$H\alpha$ zu erkennen, jedoch eignen sich diese hier äußerst kleinen und daher den Versuchsfehlern am meisten exponierten Konstanten weniger für diese Vergleichungen als die Atomrefraktionen.

Was bedeuten nun die hier nachgewiesenen spektrochemischen Beziehungen?

1. Führen sie zu dem Schlusse, daß die Natriumsalze der Kamphokarbonsäureester (dem Natracetessigester entsprechende Estersalze) in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen weitgehend jonisiert sind, und daß die Jonisation mit wachsendem Salzgehalt stark herabgedrückt wird. Diese auf optischem Wege gefundenen Resultate haben wir aber, wie schon vorher erwähnt, für das Salz des Methylesters, gelöst in Methylalkohol, auch durch ebullioskopische Bestimmung des Molgewichts und durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit direkt festgestellt.

2. Ergeben die optischen Befunde, daß in amylalkoholischen Lösungen, auch in den verdünntesten, diese Estersalze sehr schlechte Leiter der Elektrizität sein müssen.

3. Zeigt sich, daß das Natriumjon von dem nichtjonisierten Natrium spektrochemisch durchaus verschieden ist und seine Zahlenwerte in allen dissoziierten Verbindungen und für jede Lichtart konstant und stets kleiner sind als die Werte des nichtjonisierten Metalls, welche ebenfalls unveränderlich sind. Diese sämtlichen hier untersuchten Verbindungen scheinen danach auch durch Methyl- und durch Äthylalkohol annähernd gleich stark dissoziiert zu werden.

4. Das überraschendste Resultat ist aber wohl, daß die Natriumfunktionen in den Alkoholaten und in den entsprechenden Salzen immer fast absolut gleich sind. Denn hieraus ergibt sich, daß auch die Alkoholate in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen jonisiert sind, und zwar gleich stark wie die Salze, und daß sie in amylalkoholischen Lösungen Nichtleiter sind, wie die Salze.

Digitized by Google

Nachdem wir zu diesen aus unseren spektrochemischen Befunden gezogenen elektrochemischen Schlüssen gelangt waren, erfuhren wir zufällig, daß das Leitvermögen der Natriumalkoholate im Amsterdamer Universitätslaboratorium untersucht werde. Wir erhielten dann durch die Gefälligkeit des inzwischen leider verstorbenen Herrn Prof. *Lobry de Bruyn* die unter seiner Leitung entstandene Dissertation des Herrn *Sijbe Tijmstra*[1]), in welcher wir die schönste Bestätigung unserer Resultate fanden.

Herr *Tijmstra* hat nämlich in der Tat festgestellt, daß Natrium, gelöst in Methylalkohol, ein starkes Leitvermögen zeigt, ein schwächeres Natrium in Äthylalkohol und ein schon sehr geringes Natrium in Propylalkohol. Die folgende Zusammenstellung der den Tabellen[2]) entnommenen äußersten Grenzwerte gibt hierüber ein genügendes Bild:

	Methylat	Äthylat	Propylat
$\mu_v = 2$	31,18	7,60	2,14
$\mu_v = 512$	77,92	31,30	12,44.

Danach ist es so gut wie sicher, daß Natriumamylat in Amylalkohol nur ein äußerst geringes oder kein Leitvermögen besitzen kann, wie wir dies aus unseren optischen Befunden gefolgert haben.

Es war interessant, die aus den alkoholischen Lösungen der Alkoholate und der Estersalze abgeleiteten numerischen Werte der optischen Natriumfunktionen mit denjenigen zu vergleichen, welche sich aus wässerigen Lösungen von Natriumhydroxyd ergeben, die ja normal dissoziiert sind. Leider liegen genügend vollständige und zuverlässige Messungen nur für hohe Konzentrationen vor, und zwar von *v. d. Willigen*. Aus dessen Bestimmungen[3]) ergeben sich die Molrefraktionen M:

	% Gehalt an NaOH	M für NaOH			
		$H\alpha$	D	$H\gamma$	$H\gamma - H\alpha$
Wässerige Natronlauge	18,50	5,30	5,33	5,53	0,23
„ „	34,74	5,36	5,39	5,57	0,21

[1]) Geleidbaarheidsbepalingen van oplossingen van Natrium in absolute en verdunde Alkoholen en in mengsels van twee Alkoholen. Amsterdam 1903.

[2]) Seite 38, 39, 50.

[3]) *Landolt-Börnstein*, Tabellen, 2. Aufl. S. 440. — Die Konstanten für $H\gamma$ haben wir aus den Beobachtungen für die *Fraunhofer*'schen Linien F und G mittelst *Cauchy's* Interpolationsformel berechnet.

Digitized by Google

und hieraus die Atomrefraktionen r für das Natrium, wenn die Werte von OH im Wasser abgezogen werden:

	% Gehalt an NaOH	r für Na			
		$H\alpha$	D	$H\gamma$	$H\gamma - H\alpha$
Wässerige Natronlauge	18,50	2,71	2,73[1]	2,89	0,18
„ „	34,74	2,77	2,79	2,93	0,16.

Diese Natriumwerte liegen, wie man sieht, den bei den Natriumalkoholaten und Na-Estersalzen bei höheren Konzentrationen gefundenen Zahlen sehr nahe. Man bemerkt ferner, daß die optischen Funktionen mit wachsender Verdünnung sich regelmäßig ändern, und zwar abnehmen, was mit unseren eigenen Beobachtungen und den Forderungen der Theorie der Lösungen übereinstimmt.

Für verdünnte Lösungen von Natriumhydroxyd liegen nur einige unvollständige und zum Teil auch sicher ungenaue Beobachtungen vor, nämlich von *Le Blanc* und *Rohland*[2]) und von *Muller*[3]) für die D-Linie. Wir stellen dieselben mit Fortlassung der ganz ungenügenden hier zusammen, zugleich mit den aus *v. d. Willigens* Messungen erhaltenen Zahlenwerten:

	% Gehalt an NaOH	M_D für NaOH	r_D für Na	
Wässerige Natronlauge	2,00	5,21	2,61	*Muller*
„ „	3,67	5,22	2,62	*Le Blanc* und *Rohland*
„ „	8,73	5,31	2,71	
„ „	18,50	5,33	2,73	*v. d. Willigen.*
„ „	34,74	5,39	2,79	

Auch hier ergibt sich wieder eine regelmäßige Abnahme der Werte für wachsende Verdünnung. Der kleinste Wert für die Atomrefraktion des Natriums, in 2-prozentiger (halbnormaler)

[1]) Bei der Berechnung der Werte für die D-Linie haben wir als Atomrefraktion für den Wasserstoff im Wasser nicht den Wert von *Conrady*, r_D = 1,05, benutzt (welcher mit der Methode der kleinsten Quadrate und der größten Willkürlichkeiten in der Materialauswahl rechnete), sondern den Wert r_D = 1,11. Dieser kommt dem von *Brühl* gefundenen Werte für die $H\alpha$-Linie, $r_{H\alpha}$ = 1,10, möglichst nahe. Benutzt man nämlich *Conradys* Wert beim Wasser, so kommt man zu dem unsinnigen Resultate, daß die Natronlauge anomale Dispersion besitzt, was den obigen Beobachtungen direkt widerspricht.

[2]) *M. Le Blanc* und *P. Rohland*, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 272 [1896].

[3]) *P. Th. Muller*, Bull. soc. chim. (3) **27**, 1020 [1902].

Digitized by Google

wässeriger Lösung, kommt dem von uns für die verdünntesten alkoholischen Lösungen der Natriumalkoholate und Estersalze gefundenen, r_D = circa 2,5, recht nahe. — Aus den Natriumsalzen der Fettsäuren in wässerigen Lösungen haben *Le Blanc* und *Rohland*[1]), als Mittelwert aus verschiedenen Konzentrationen, die Refraktion des Natriumjons $r_D = 2{,}69$ erhalten. Für verdünnte Lösungen würde sich dieser Wert unzweifelhaft noch merklich ermäßigen und so dem von uns gefundenen 2,5 noch mehr nähern. — Man sieht also, daß die verschiedenartigsten Bestimmungen: aus Natronlauge und aus Alkoholaten, Estersalzen, Fettsäuresalzen, aus wässerigen und aus alkoholischen Lösungen zu ziemlich befriedigend übereinstimmenden Werten für die spektrochemischen Funktionen des Natriumjons führen. Wir dürfen für die spektrochemischen Funktionen des Natriumjons als Maximalwerte diejenigen Konstanten setzen, welche sich aus unseren Untersuchungen der verdünntesten Lösungen ergaben, also für die D-Linie r_D = circa 2,5.

Als spektrochemische Funktionen des nicht jonisierten Natriums haben aber, und zwar als Minimalwerte, diejenigen zu gelten, welche sich aus den konzentriertesten Lösungen ergeben. Wie wir sahen, sind diese Werte in allen alkoholischen Medien gleich und zwar im Mittel $r_D = 2{,}8$. Aus *v. d. Willigens* Messungen an wässeriger konzentriertester Natronlauge (34,74%) folgt aber (siehe oben) die Atomrefraktion des Natriums $r_D = 2{,}79$. Diese schon fast ans Wunderbare grenzende Übereinstimmung zwischen unseren Beobachtungen an methyl-, äthyl- und amylalkoholischen Lösungen von Natriumalkoholaten und Natriumestersalzen einerseits und *v. d. Willigens* Versuchen an wässerigem Natriumhydroxyd andrerseits beschränkt sich aber keineswegs auf die D-Linie. Für diese stärksten Konzentrationen können wir dank den vor 35 Jahren ausgeführten umfassenden und ausgezeichnet genauen Messungen des holländischen Forschers die Atomrefraktionen des nicht jonisierten Natriums für alle Lichtarten auch in wässerigen Lösungen mit den entsprechenden Werten in alkoholischen Lösungen vergleichen. Diese Werte r für jeden einzelnen Körper und für jedes einzelne Lösungsmittel enthält die folgende Zusammenstellung:

[1]) *M. Le Blanc* und *P. Rohland*, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 273 [1896].

Digitized by Google

Lösungsmittel	Hα	D	Hγ	Hγ-Hα	Gelöster Körper.
Methyl-Alkohol	2,84	2,80	2,98	0,14	Na-Methylat
	2,79	2,75	2,94	0,15	Na-Methylestersalz
Äthyl-Alkohol	2,83	2,83	3,07	0,25	Na-Äthylat
	2,81	2,81	3,05	0,24	Na-Äthylestersalz
Amyl-Alkohol	2,87	2,79	3,01	0,14	Na-Amylat
	2,81	2,74	2,96	0,15	Na-Amylestersalz
Wasser	2,77	2,79	2,93	0,16	Na-Hydroxyd
Mittel	**2,82**	**2,79**	**2,99**	**0,18**	

Die Übereinstimmung bezeugt die große Genauigkeit aller dieser Beobachtungen[1]).

Diesen spektrochemischen Funktionen des nicht jonisierten Natriumatoms (in stark konzentrierten, also nicht dissoziierten Lösungen in allen beliebigen Medien) stellen wir noch die Werte bei den verschiedenen Lichtarten für das Natriumjon an die Seite. Zu diesem Zwecke benutzten wir nur unsere eigenen, genügend genauen Beobachtungen, und zwar an den verdünntesten Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol (also in dissoziierenden Medien):

Lösungsmittel	Hα	D	Hγ	Hγ-Hα	Gelöster Körper.
Methyl-Alkohol	2,57	2,51	2,73	0,16	Na-Methylat
	2,54	2,48	2,70	0,16	Na-Methylestersalz
Äthyl-Alkohol	2,46	2,41	2,67	0,21	Na-Äthylat
	2,41	2,37	2,61	0,20	Na-Äthylestersalz
Mittel	**2,50**	**2,44**	**2,68**	**0,18**	

Die Refraktion des Natriumjons ist also, je nach der Lichtart[2]), um circa 12 bis 15 Prozent kleiner als die Atomrefraktion des nicht jonisierten Metalls[3]). Die Dispersion zeigt dagegen keinen

[1]) Daß mit Ausnahme des Wassers die Werte für D fast durchgehends kleiner sind als die für Hα, rührt daher, daß (mit Ausnahme des Wassers) hier in dieser ganzen Untersuchung als Atomrefraktionen für die D-Linie, in Ermangelung von etwas besserem, die *Conrady*'schen Werte benutzt wurden, also für Wasserstoff, welcher hier stets in Rechnung kommt, $r_D = 1{,}05$.

[2]) Auch hier zeigen sich die Werte für D überall kleiner als die für Hα, statt größer, wie es sein sollte, und zwar wieder aus den schon erwähnten Gründen. Die Mangelhaftigkeit der *Conrady*'schen Konstanten wird eine Neuberechnung der Atomrefraktionen für die D-Linie unumgänglich nötig machen.

[3]) *Le Blanc* und *Rohland* haben gefunden, daß die Refraktion des Katjons der starken Säuren größer ist als die des Wasserstoffs der schwachen Säuren, also umgekehrt, wie wir beim Natrium fanden, was übrigens ganz gut möglich ist. Irgend welche optische Konstanz des Katjonwasserstoffs, wie wir sie beim Natrium feststellten, und wie sie wohl aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei dem

Digitized by Google

merklichen Unterschied, was aber bei der äußerst geringen numerischen Größe dieser hier vorliegenden Differenzwerte als eine sicher nachgewiesene Tatsache nicht hingestellt werden kann.

V. Bestimmung der Konstitution der Estersalze durch die spektrochemische Differentialmethode.

Wie in der Einleitung entwickelt wurde, geht die Neutralisationsgleichung

$$HR + C_nH_{2n+1}ONa = NaR + C_nH_{2n+1}OH \qquad (I)$$

durch Anwendung der Mischungsregel über in die optische Funktionsgleichung

$$(M)NaR - (M)HR = (M)C_nH_{2n+1}ONa - (M)C_nH_{2n+1}OH$$
$$= \triangle = \text{konstant} \qquad (Ia)$$

für den Fall, daß keine Tautomerisation bei der Salzbildung erfolgt, also das Radikal R des Salzes das nämliche ist wie das R der freien Säure, dagegen in die Ungleichung

$$(M)NaR' - (M)HR > \triangle \qquad (Ic)$$

für den Fall einer Enolisation der freien, ketoförmigen (Pseudo-) Säure, wo nämlich die optische Funktion von

$$R' > R$$

wird.

In der dreiteiligen Tabelle VIII, S. 149, sind in der linken Abteilung, **a**, die Differenzen

$$\underset{\text{Natriumester}}{M} - \underset{\text{Ester(homogen)}}{M} = (M)NaR - (M)HR$$
$$= D$$

in der mittleren Abteilung, **b**, die Werte

$$\underset{\text{Natriumalkoholat}}{M} - \underset{\text{Alkohol}}{M} = (M)C_nH_{2n+1}ONa - C_nH_{2n+1}OH$$
$$= \triangle$$

zusammengestellt. Die dritte, rechtsseitige Abteilung **c** lassen wir vorläufig unberücksichtigt.

Auf den ersten Blick ist ersichtlich, daß die Werte D ganz ausnahmslos sehr viel größer sind als die Konstante $\triangle$, 3 bis 4 mal größer in bezug auf Refraktion, 10 bis 30mal größer hinsichtlich der Dispersion, deren hervorragend konstitutiver Charakter sich hier wieder zeigt.

Wasserstoffjon existieren wird, haben aber die genannten nicht nachgewiesen. Dies dürfte wohl nur an der Unvollständigkeit ihrer Versuche und teilweise vielleicht auch an deren nicht immer hinreichender Genauigkeit liegen.

Digitized by Google

Tabelle VIII a.

D-Werte berechnet aus:

No.	M —— M Natriumester	Ester (homogen) Hα	D	Hγ	Hγ–Hα
1.	Für kamphokarb. Methylester, Salz gelöst in Methylalkohol.	4,70	4,87	6,33	1,63
		5,45	5,62	7,20	1,75
		5,58	6,01	7,61	2,03
		6,18	6,41	8,21	2,03
	Mittel:	**5,48**	**5,73**	**7,34**	**1,86**
2.	Für kamphokarb. Äthylester, Salz gelöst in Äthylalkohol.	5,43	6,18	8,11	2,68
		5,81	6,30	8,10	2,29
		6,10	6,39	8,27	2,17
		6,08	6,40	8,25	2,17
	Mittel:	**5,85**	**6,31**	**8,14**	**2,29**
3.	Für kamphokarb. Amylester, Salz gelöst in Amylalkohol.	6,19	6,55	8,34	2,15
		6,17	6,42	8,32	2,15
		6,07	6,28	8,15	2,08
		6,06	6,30	8,17	2,09
	Mittel:	**6,12**	**6,39**	**8,25**	**2,13**

Tabelle VIII b.

△-Werte berechnet aus:

No.	M —— M Natriumalkoholat Alkohol	Hα	D	Hγ	Hγ–Hα
1.	Für Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol.	1,46	1,46	1,59	0,13
		1,55	1,59	1,67	0,12
		1,67	1,67	1,78	0,11
		1,74	1,75	1,84	0,10
	Mittel:	**1.60**	**1,62**	**1,72**	**0,12**
2.	Für Natriumäthylat, gelöst in Äthylalkohol.	1,36	1,36	1,53	0,17
		1,44	1,43	1,66	0,22
		1,68	1,68	1,86	0,18
		1,73	1,78	1,95	0,22
	Mittel:	**1.55**	**1,57**	**1,75**	**0,20**
3.	Für Natriumamylat, gelöst in Amylalkohol.	2,03	1,95	2,06	0,03
		1,90	1,85	1,94	0,04
		1,82	1,76	1,93	0,11
		1,76	1,74	1,87	0,11
	Mittel:	**1.88**	**1,82**	**1,95**	**0,07**

Tabelle VIII c.

D'-Werte berechnet aus:

No.	M —— M Natriumester Ester (berechnet aus d. Lösung in Na-Alkoholat) Hα	D	Hγ	Hγ–Hα
1.	Für kamphokarb. Methyl, Ester gelöst in $NaOCH_3$ in Methylalkohol.	1,44	1,43	1,56	0,12
		1,52	1,54	1,64	0,12
		1,65	1,65	1,76	0,11
		1,69	1,70	1,80	0,11
	Mittel:	**1,57**	**1,58**	**1,69**	**0,12**
2.	Für kamphokarb. Äthyl, Ester gelöst in $NaOC_2H_5$ in Äthylalkohol.	1,31	1,32	1,47	0,16
		1,28	1,35	1,61	0,23
		1,62	1,64	1,80	0,18
		1,71	1,76	1,91	0,20
	Mittel:	**1,51**	**1,52**	**1,71**	**0,20**
3.	Für kamphokarb. Amyl, Ester gelöst in $NaOC_5H_{11}$ in Amylalkohol.	1,94	1,91	2,05	0,11
		1,83	1,78	1,86	0,03
		1,78	1,72	1,88	0,10
		1,71	1,69	1,82	0,11
	Mittel:	**1,81**	**1,78**	**1,90**	**0,09**

Digitized by Google

Damit ist die Hauptfrage chemischer Natur der vorliegenden Untersuchung sofort wieder beantwortet, und zwar in demselben Sinne wie durch die erste und zweite unserer optischen Methoden: Bei der Salzbildung erfolgt eine Umlagerung des Radikals R von schwacher optischer Funktion in ein neues Radikal R' von stärkerer optischer Funktion, also Enolisierung der ketoformen Ester; die Salze derselben sind Metallverbindungen eines neuen Körpers saurer Beschaffenheit, und zwar Sauerstoffsalze der enolisierten Ester.

Eine hübsche Kontrolle liefert nun die rechtsseitige Abteilung c der Tabelle VIII, in welcher die Differenzen zwischen den optischen Funktionen der gelösten Salze und der gelösten (nicht freien) Ester zusammengestellt sind. Diese letzteren Werte sind schon im vorhergehenden (nach der ersten Methode) ermittelt worden, und wir haben bereits mit ihrer Hülfe nachgewiesen, daß die Ester bei der Auflösung in Natriumalkoholaten (also eben bei der Salzbildung) sich tautomer umlagern. Die Differenz zwischen den optischen Funktionen des Natriumsalzes und des umgelagerten Esters muß also, da in beiden Fällen das gleiche neue Radikal R' vorhanden ist, der Konstante $\triangle$ gleich sein:

$$(M)NaR' - (M)HR' = \triangle. \qquad \text{(Gleichung Ia)}$$

Wir bezeichnen den linksseitigen Ausdruck mit D', also wird

$$D' = \triangle.$$

Die Beobachtungen, welche in Tabelle VIIIc rechts vereinigt sind, ergeben in der Tat überall eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Konstanten D' mit den Konstanten $\triangle$ der Tabelle VIII b.

Die dritte der hier zur Bestimmung der Konstitution der Natriumsalze der Kamphokarbonsäureester angewandten Methoden ist zum Teil in ähnlicher Weise auch von *Muller* und *Bauer*[1]) benutzt worden, um die tautomere Umwandlung gewisser Oximidoverbindungen bei der Salzbildung in wässeriger Lösung nachzuweisen. Zur Beantwortung der Frage, ob überhaupt eine solche chemische Änderung stattfindet oder nicht, ob also in einem bestimmten Falle eine tautomerisierbare Verbindung, eine sogenannte Pseudosäure oder Pseudobase vorliegt, genügt diese Methode in der Tat.

---

[1]) *P. Th. Muller,* Bull. soc. chim. (3) **27**, 1011 [1902]; *P. Th. Muller* und *Ed. Bauer,* Journ. chim. physique **1**, 190, 203 [1903].

Digitized by Google

Allein sie ist nicht immer hinreichend, um die Art einer solchen Umlagerung näher festzustellen und die Konstitution der Salzbildner und der gebildeten Salze in dem gegebenen Falle zu fixieren.

Denn diese dritte Methode ist wenig geeignet, um tiefer in den Gegenstand einzudringen, und außer der Frage, ob überhaupt eine Umwandlung stattfindet oder nicht, auch alle die anderweitigen chemischen und physikalischen Probleme zu behandeln, welche die beiden ersten Methoden zu untersuchen gestatten.

In der Tat wären uns, hätten wir uns auf diese Methode beschränkt, gerade die interessantesten Resultate völlig entgangen. Aus der Betrachtung der Tabelle VIII a würden wir z. B. niemals haben entnehmen können, daß die methyl- und äthylalkoholischen Salzlösungen jonisiert und in gleich verdünnten Lösungen wahrscheinlich in gleichem Grade jonisiert sind, während sich die amylalkoholischen Lösungen als undissoziiert erweisen. Denn sowohl die Mittelwerte von D, als auch alle Konstanten für die verdünntesten Lösungen zeigen eine kontinuierliche Änderung, ein stetiges Anwachsen von der Methyl- bis zur Amylreihe. Man hätte hier gar nicht auf den Gedanken kommen können, daß irgendwo eine Diskontinuität, eine Sonderstellung amylalkoholischer, gegenüber methyl- und äthylalkoholischen Lösungen besteht.

Noch viel weniger hätten wir durch Vergleichung der Tabellen VIII a und VIII b, also der Konstanten D und $\triangle$ auf die Entdeckung geführt werden können, daß die Natriumalkoholate in Methyl- und Äthylalkohol jonisiert, in Amylalkohol aber nicht jonisiert sind, und daß der Jonisationsgrad für äquimolare Lösungen der Na-Alkoholate und der Na-Estersalze wahrscheinlich gleich ist, wie aus der äußerst genauen Übereinstimmung der optischen Funktionen der Na-Jonen hervorgeht. Denn die Konstanten D und $\triangle$ der beiden Abteilungen a und b der Tabelle VIII sind ja gänzlich verschieden.

Die rechtsseitige Abteilung c der Tabelle VIII ist dagegen eine Konsequenz unserer ersten und zweiten spektrochemischen Methode und erst durch die Anwendung derselben sind wir zur Aufstellung des Teiles c der Tabelle VIII gelangt. Hier und durch die Vergleichung der Konstanten D' und $\triangle$ ergibt sich in der Tat dasselbe allgemeine Situationsbild, zu welchem uns die gesonderte optische Untersuchung der Salzradikale und der Salzmetalle oder der Anjonen und Katjonen hinführte.

Digitized by Google

Die erste und die zweite unserer spektrochemischen Methoden sind also in jeder Hinsicht der dritten überlegen und sie allein sind geeignet, uns in die Feinheiten der chemischen und physikalischen Verschiedenheiten der Körper einen Einblick gewinnen zu lassen, und so ein scharfes Gesamtbild von den Eigenschaften und der Natur der untersuchten Verbindungen zu liefern, wozu die komplexen Konstanten der dritten Methode nicht geeignet sind. — Immerhin wird man in Zukunft bei derartigen Untersuchungen sich mit Vorteil aller drei, sich gegenseitig ergänzenden und kontrollierenden Methoden bedienen.

VI. Osmotische und elektrochemische Versuche. — Vergleichung und Erklärung des chemischen Verhaltens der in assoziierenden und der in dissoziierenden Medien gelösten Kamphokarbonsäure-Estersalze.

Es bleibt uns nun noch übrig, das in der Einleitung besprochene ungleiche chemische Verhalten der in verschiedenartigen Medien gelösten Natrium-Estersalze auf Grund der physiko-chemischen Ermittlungen zu erörtern.

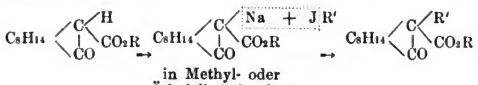
Eine Feststellung der Konstitution der Salze vom Typus des Natracetessigesters war bisher noch niemals gelungen. Auch bei den Natriumsalzen der Kamphokarbonsäureester hatten die eingehendsten chemischen Untersuchungen nicht mehr als unsichere Vermutungen ergeben.

Enolförmige Alkylderivate (Sauerstoffäther) von der Form $C_8H_{14}\begin{cases} C\cdot CO_2R \\ \| \\ C\cdot O\cdot R' \end{cases}$ zu erhalten, war auf keine Weise gelungen. Die Na-Estersalze der Kamphokarbonsäure reagierten zwar mit Alkylhaloiden, aber nur unter ganz bestimmten Umständen, nämlich nur in alkoholischen Medien, und dann lieferten sie ausschließlich die tautomeren, ketoförmigen Alkylderivate (Kohlenstoffäther) von der Form $C_8H_{14}\begin{cases} C\begin{cases} R_1 \\ CO_2R \end{cases} \\ | \\ CO \end{cases}$. Die in Benzol, Ligroin, Äther gelösten Na-Estersalze erwiesen sich dagegen Alkylhaloiden gegenüber als ganz indifferent[1]). Es wurde daher angenommen, daß gerade diese in nicht dissoziierenden Medien ge-

[1]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3632 [1902].

Digitized by Google

lösten Estersalze die Enolsalze $C_8H_{14}\begin{cases}C\cdot CO_2R\\ \|\\ C\cdot O\cdot Na\end{cases}$ darstellen, und daß ihre Passivität gegen Alkylhaloide eben daher rühre, daß die entsprechenden enolförmigen Alkylderivate $C_8H_{14}\begin{cases}C\cdot CO_2R\\ \|\\ C\cdot O\cdot R'\end{cases}$ nicht existenzfähig seien. Daraus ergab sich dann der nächste Schluß, daß diejenigen Na-Estersalze, welche mit Alkylhaloiden reagieren und damit die ketoformen Alkylderivate liefern, also die in alkoholischen Medien gelösten Estersalze, selbst ketoform seien, wie es die als Ausgangskörper dienenden freien Ester unzweifelhaft sind:



Diese Anschauungen sind nun durch die vorstehenden spektrochemischen Ermittelungen als irrig erkannt.

Denn die Konstitution der in Alkoholen gelösten Na-Estersalze der Kamphokarbonsäure ist jetzt unanfechtbar nachgewiesen, sie sind als enolförmige Sauerstoffsalze erkannt, und damit ist die nach dem chemischen Verhalten als wahrscheinlich vermutete Ketoform für diese Salze definitiv widerlegt.

Es fragt sich nun, wie ist das vorher erwähnte verschiedenartige Verhalten der beiden Gattungen von Estersalzen gegenüber Alkylhaloiden zu erklären, und weiter, welche Struktur kommt denn den in Benzol, Äther oder Ligroin gebildeten Estersalzen zu?

Mit unumstößlicher Sicherheit ließen sich diese Fragen eigentlich erst beantworten, wenn die Na-Estersalze auch in Benzol etc. gelöst nach den oben dargelegten spektrochemischen Methoden untersucht würden. Es hätte dies auch keinerlei Schwierigkeit, denn diese Methoden sind auf alle möglichen Medien übertragbar. — Obwohl nun solche Untersuchungen zurzeit noch nicht vorliegen, können wir doch die obigen Fragen schon jetzt mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit beantworten.

Denn daß die in Benzol und dergleichen gebildeten Estersalze die gleiche chemische Konstitution besitzen wie die in alkoholischen Medien hergestellten, darüber kann jetzt kaum ein Zweifel mehr bestehen. Die Natur des Mediums scheint nämlich auf die

Digitized by Google

chemische Konstitution, speziell die Art der tautomeren Form, gerade bei der Salzbildung von keinem Einfluß zu sein. — Ganz anders bei den langsam verlaufenden tautomeren Umwandlungen. Der eine von uns hat ja mit aller Bestimmtheit nachweisen können[1]), daß bei den Lösungen von Pseudosäuren (tautomerisierbaren Estern) in neutralen Medien der Tautomerisationsvorgang gänzlich von der Natur des Mediums abhängt, rasch oder langsam oder auch gar nicht erfolgt, je nach der Natur und Medialenergie des betreffenden Lösungsmittels. Dies scheint aber prinzipiell anders zu sein bei den momentan verlaufenden tautomeren Umwandlungen, als welche sich die Salzbildungen auch bei den Pseudosäuren darstellen.

Wir fanden ja im vorstehenden in der Tat, daß die Methyl- und Äthylester der Kamphokarbonsäure unmittelbar nach der Auflösung in methyl- resp. äthylalkoholischem Natrium sich genau so vollkommen enolisiert zeigen wie die Amylester unmittelbar nach der Auflösung in amylalkoholischem Natrium. Es findet also in allen diesen Fällen eine momentane Tautomerisation der Pseudosäure (das heißt des Kamphokarbonsäureesters) statt, gleichgültig, ob das Lösungsmittel eine große Medialenergie (jonisierende Kraft) besitzt, wie Methyl- und Äthylalkohol, oder eine geringe, wie Amylalkohol. Es liegt daher auch gar kein Grund zur Annahme vor, daß sich Benzol, Äther, Ligroin etc. prinzipiell anders verhalten sollten als der medialenergetisch so schwache Amylalkohol.

In der Tat weisen denn auch alle chemischen Eigenschaften der in Benzol, Äther etc. gelösten Salze der Kamphokarbonsäureester darauf hin, daß diese Ester in den genannten Medien bei der Salzbildung gleichfalls momentan enolisiert werden. Dafür spricht zunächst der Umstand, daß die Acylhaloide auf die frisch bereiteten Na-Estersalze in Benzollösung ebenso momentan reagieren, wie auf die in alkoholischen Medien gebildeten Estersalze[2]). Ferner spricht dafür die Tatsache, daß, obwohl die freien Kamphokarbonsäureester in Benzollösung mit Eisenchlorid gar nicht reagieren, diese Reaktion sofort eintritt, wenn man zuvor Natrium in diese Benzollösung der Ester eingetragen, also Estersalz gebildet

[1]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899]; Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 1 [1900].

[2]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 4030 [1902].

Digitized by Google

hat. Es fällt quantitativ Kochsalz aus und die tief blauschwarz gefärbte Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein in Benzol, Ligroin, Äther u. s. w. lösliches, fast schwarzes Produkt, welches nur ein enolförmiges Eisensalz sein kann[1]).

Die in Benzol, Äther u. a. nicht jonisierenden Medien gebildeten Na-Estersalze der Kamphokarbonsäure sind also höchst wahrscheinlich ebenfalls Enolsalze, und zwar sowohl zufolge physiko-chemischer, wie auch rein chemischer, synthetischer Tatsachen.

Wie erklärt sich nun trotzdem das ganz abweichende chemische Verhalten dieser in Benzol etc. gebildeten und der in Alkoholen dargestellten Estersalze gegenüber Alkylhaloiden?

Hierüber geben die vor kurzem von uns publizierten ebullioskopischen und elektrolytischen Untersuchungen der Na-Estersalze[2]) Auskunft.

Wir haben dort gezeigt, daß das Methylestersalz in Benzol und das Amylestersalz in Äther gelöst, keine elektrische Leitfähigkeit besitzen, und daß sie zufolge der Siedepunktserhöhung zu Komplexen von drei bis vier einfachen Molen polymerisiert sind. In Methylalkohol gelöst, erwies sich dagegen das erstgenannte Salz durch die Siedepunktserhöhung als fast völlig elektrolytisch dissoziiert, was durch Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigt wurde. Der Vollständigkeit halber stellen wir die betreffenden Messungen, soweit sie hier von Interesse sind, im folgenden zusammen:

Natriumsalz des kamphokarbonsauren Methyls, in Benzol. (Siedepunktserhöhung.)

	Lösungsmittel g	Substanz g	△	M gef.	M ber.
I.	18,62	1,6432	0,222	1037	232
II.	17,25	1,4079	0,272	783	232.

Natriumsalz des kamphokarbonsauren Amyls, in Äther. (Siedepunktserhöhung.)

I.	17,32	1,6140	0,237	849	288.

[1]) *J. W. Brühl*, loc. cit. **36**, 669 ff. [1903].

[2]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 2512 [1904].

Digitized by Google

Natriumsalz des kamphokarbonsauren Methyls, in Methylalkohol. (Siedepunktserhöhung.)

	Lösungsmittel g	Substanz g	△	M gef.	M ber.	Dissoz. Grad α
I.	24,69	1,6704	0,498	120	232	0,93
II.	25,57	1,3213	0,390	117	232	0,98.

Natriumsalz des kamphokarbonsauren Methyls, in Methylalkohol. (Elektrische Leitfähigkeit.)

v	Spezif. Leitfähigkeit x bei 17°	Molare Leitfähigkeit μ
5,845 L	0,004562	26,66
11,69 „	0,003231	37,77
23,38 „	0,002026	47,37
46,76 „	0,001210	56,58
93,52 „	0,000657	61,44.

Diese Tatsachen erklären in einfachster Weise das verschiedenartige Verhalten der in Benzol, Äther etc. einerseits, in Methyl- und Äthylalkohol andrerseits gebildeten Na-Estersalze der Kamphokarbonsäure gegenüber den Alkylhaloiden.

Die methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Na-Estersalze der Kamphokarbonsäure reagieren mit den Alkylhaloiden, weil sie nur monomolares und dazu noch jonisiertes Salz, $C_8H_{14}\begin{matrix}C\cdot CO_2R\\ \vdots\\ C\cdot O\cdot\end{matrix}\Big|\,Na$ enthalten, also viel energiereicheres als die benzolischen oder ätherischen Lösungen, in welchen das polymolare Salz $\left(C_8H_{14}\begin{matrix}C\cdot CO_2R\\ \vdots\\ C\cdot O\cdot Na\end{matrix}\right)x$ vorhanden ist (x = 3 bis 4), das sich, träger und energieärmer, mit den Alkylhaloiden eben deshalb nicht umsetzen kann[1]).

Daß die in Benzol und anderen assoziierenden Medien gelösten polymolaren Estersalze, obwohl gegen Alkylhaloide indifferent, doch mit Acylhaloiden leicht reagieren, ist nun auch verständlich.

[1]) Man darf hiernach auch mit Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß die amylalkoholischen Lösungen der Estersalze schwerer alkylierbar sein werden, als die methyl- oder äthylalkoholischen. Denn es fehlen zwar vorläufig noch Versuche darüber, ob die in Amylalkohol gelösten Estersalze polymolar sind, dagegen wissen wir aus dem spektrochemischen Verhalten, daß sie jedenfalls nicht jonisiert sind.

Digitized by Google

Die Acylhaloide sind in jedem Betracht weit energiereichere und reaktionsfähigere Körper als die Alkylhaloide, wie es scheint auch in merklichem Grade jonisierbar[1]), so daß sie die Trägheit des komplexen Estersalzes zu überwinden vermögen.

Daß die spezifische Aktivität der Reagentien hier maßgebend ist, zeigt sich auch darin, daß, obwohl Eisenchlorid auf ein in Benzol gelöstes Estersalz sofort einwirkt, wie vorher erwähnt wurde, das Chlorid, Bromid und Jodid des Quecksilbers, und das Chlorid und Bromid des Kupfers, in Äther oder in Benzol gelöst, gänzlich versagen. Dies rührt nicht etwa davon her, daß die Na-Estersalze sich mit diesen Schwermetallsalzen überhaupt nicht umzusetzen vermöchten, sondern nur daher, daß die letzteren gegenüber den Komplexmolen zu schwach sind. Denn in methyl- oder äthylalkoholischen Lösungen, welche ja einfache und jonisierte Estersalzmole enthalten, reagieren auch die Quecksilber- und die Kupferhaloide ohne Schwierigkeit[2]). Diese entsprechen also hier in ihrer Reaktionsfähigkeit den Alkylhaloiden, das Eisenchlorid dagegen den Acylhaloiden. —

Es ist interessant, daß nicht nur die Natrium-Estersalze der Kamphokarbonsäure, sondern auch diese Säure selbst und ihre Salze einfache und komplexe Mole bilden, und daß sich hier wieder analoge Verhältnisse in bezug auf Reaktivität ergeben.

Molgewichtsbestimmungen der Kamphokarbonsäure[3]).
Durch Gefrierpunktserniedrigung nach *Beckmann*.
Lösungsmittel Benzol.

	Lösungsmittel g	Substanz g	△	M gef.	M ber.	C p. Ct.	Dissoz. Grad α
I.	13,74	0,1785	0,226	282	196	1,28	0,39
	13,74	0,3284	0,392	299	—	2,33	0,31
	13,74	0,4850	0,532	325	—	3,41	0,21
II.	15,91	0,2289	0,256	275	—	1,42	0,43
	15,91	0,4970	0,480	319	—	3,03	0,23
	15,91	0,7534	0,664	350	—	4,52	0,12
	17,61	0,9886	0,704	391	—	5,32	0,003

[1]) *L. Kahlenberg* und *A. T. Lincoln*, Journ. phys. Chem. **3**, 12 [1899].
[2]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 672, 1312 [1903].
[3]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 2513 [1904].

Digitized by Google

2. durch Siedepunktserhöhung.

a) in Benzol.

	Lösungsmittel g	Substanz g	△	M gef.	M. ber.	C p. Ct.	α
I.	17,05	0,4511	0,240	288	196	2,58	0,36
	17,05	1,4326	0,675	325	—	7,75	0,21
II.	15,49	0,7401	0,370	337	—	4,56	0,16
	15,42	1,4547	0,730	337	—	8,62	0,16
	15,35	2,4307	1,153	359	—	13,67	0,09
	15,28	3,8021	1,665	390	—	19,93	0,005

b) in Äther.

I.	13,94	0,6600	0,402	255	196	4,53	0,54
	13,94	1,1905	0,752	245	—	7,87	0,60
	13,94	1,4155	0,887	247	—	11,60	0,59
II.	11,79	0,6310	0,462	250	—	5,08	0,57
	11,59	1,8515	1,307	264	—	13,78	0,48
	11,49	2,4305	1,604	285	—	17,46	0,38

c) in Methylalkohol.

I.	13,02	0,5734	0,200	194	196	4,22	
	13,02	1,0130	0,329	208	—	7,22	
	13,02	1,5200	0,500	205	—	10,45	
II.	11,81	0,4140	0,151	204	—	3,39	
	11,81	0,8804	0,328	200	—	6,94	
	11,81	1,2672	0,475	199	—	9,69	

Aus den vorstehenden kryoskopischen und ebullioskopischen Resultaten ergibt sich, daß die Kamphokarbonsäure, in Äther oder in Benzol gelöst, namentlich bei der Temperatur des gefrierenden Benzols und in höheren Konzentrationen im wesentlichen bimolar ist. Da Äther besser als Benzol dissoziiert, wurde das Molgewicht in Äther etwas niedriger gefunden. In Methylalkohol gelöst, ergibt sich dagegen die Kamphokarbonsäure als monomolar. — Auch in wässeriger Lösung darf man dies annehmen, obwohl die Versuche wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in kaltem und

Digitized by Google

ihrer Zersetzlichkeit in kochendem Wasser keine genauen Zahlen liefern.

Die Kamphokarbonsäure besitzt, in Benzol gelöst, kein elektrisches Leitvermögen[1]), dagegen hat *Ostwald*[2]) die Leitfähigkeit in wässeriger Lösung festgestellt, und wir haben inzwischen für methylalkoholische Lösungen folgende Zahlen erhalten:

Leitfähigkeit der Kamphokarbonsäure in Methylalkohol.

v	$\varkappa$ unkorr.	μ unkorr.
8 L.	0,0000141	0,1130
16 „	0,0000121	0,1937
32 „	0,00000921	0,3017
64 „	0,00000757	0,4844.

In Anbetracht der sehr geringen Werte von $\varkappa$ wurde keine Korrektion wegen der Leitfähigkeit des Methylalkohols = 0,000005334 angebracht.

Die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen der Kamphokarbonsäure ist also zwar sehr klein, aber immerhin merklich, und beispielsweise größer als die der Dimethylbernsteinsäure nach *Zelinsky* und *Krapiwin*[3]), welche für $\mu_{v=64} = 0{,}1877$ fanden. In wässeriger Lösung leitet die Kamphokarbonsäure zwar erheblich besser, *Ostwald* fand $\mu_{v=64} = 35{,}00$, doch ist auch in Wasser die Jonisation der Säure so schwach, daß sie durch kryoskopische oder ebullioskopische Bestimmung nicht feststellbar ist. —

Wie die gelöste Kamphokarbonsäure, je nach der Natur des Mediums, monomolar oder bimolar auftritt, so bildet sie auch zwei Reihen von Salzen: in wässerigen und in alkoholischen Lösungen entsteht das normale Natriumsalz $C_{11}H_{15}O_3Na$, in Benzol oder Äther bildet sich dagegen ein saures Salz $C_{22}H_{31}O_6Na = C_{11}H_{15}O_3Na$, $C_{11}H_{16}O_3$[4]). Das monomolare Salz ist in wässerigen Lösungen zweifellos jonisiert, was aber nicht erst besonders geprüft wurde; denn auch die methylalkoholischen Lösungen erwiesen sich durch die Leitfähigkeit derselben als in normaler Weise, wie andere, von *Zelinsky* und *Krapiwin*[5]) in methylalkoholischer Lösung untersuchte Natriumsalze, jonisiert:

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 2518 [1904].
[2]) *W. Ostwald*, Zeitschr. physik. Chem. **3**, 404 [1889].
[3]) *N. Zelinsky* und *S. Krapiwin*, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 47 [1896].
[4]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 3382 ff. [1891]; **35**, 3516 [1902].
[5]) *N. Zelinsky* und *S. Krapiwin*, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 35 [1896].

Digitized by Google

Leitfähigkeit des normalen Natriumsalzes der Kamphokarbonsäure in Methylalkohol, bei 17°[1]).

v	Spezif. Leitfähigk. x	Molare Leitfähigk. μ
8 L.	0,002543	20,34
16 „	0,001681	26,89
32 „	0,001152	36,87
64 „	0,000680	43,49
128 „	0,000358	45,86
256 „	0,000193	49,30
512 „	0,000126	64,27.

Das saure Natriumsalz, in Benzol gelöst, ist dagegen nicht dissoziiert, es zeigt keine Leitfähigkeit[2]).

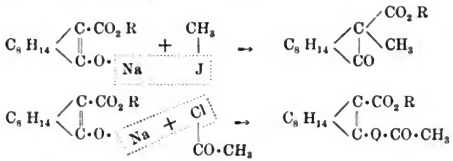
Die monomolare Kamphokarbonsäure und ihre monomolaren Salze reagieren nun auch mit Alkylhaloiden und liefern hierbei die normalen Ester; die dimolare Kamphokarbonsäure und ihr komplexes Natriumsalz sind dagegen von Alkylhaloiden nicht angreifbar[3]). — Wir finden also, daß sowohl die Kamphokarbonsäure selbst, als auch ihre Salze und ferner noch die Salze der Kamphokarbonsäureester in Lösungen, je nach der Natur des Mediums, entweder in monomolarem oder in komplexem Zustande enthalten sind. Alle die monomolaren (und auch mehr oder minder jonisierten) Formen reagieren mit Alkylhaloiden, von den komplexen, nicht dissoziierten Formen dagegen keine einzige.

Die Natrium-Estersalze der Kamphokarbonsäure sind nach dem Vorstehenden, ob sie nun in Alkoholen, oder in Benzol, Äther etc., also ob sie in dissoziierenden oder in assoziierenden Medien gelöst sind, auf alle Fälle enolisierte Sauerstoffsalze. Von der Natur der Lösungsmittel hängt es nur ab, ob diese Estersalze polymolar oder monomolar, jonisiert oder nicht jonisiert sind, die chemische Konstitution des Salzradikals ist dagegen von der Beschaffenheit des Mediums unabhängig. — Es bleibt daher noch aufzuklären, weshalb zwar die Acylhaloide aus diesen Estersalzen immer die entsprechenden, enolförmigen Sauerstoffacyläther, die Alkylhaloide aber niemals die enolförmigen Sauerstoffalkyläther, sondern nur ketoförmige Kohlenstoffalkylverbindungen liefern.

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 2519 [1904].
[2]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, loc. cit. S. 2518.
[3]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 3390 ff. [1891]; **35**, 3514 ff. [1902].

Digitized by Google

Der Grund dieses abweichenden Verhaltens der Acyl- und der Alkylhaloide ist nun offenbar in den schon so vielfach nachgewiesenen Substitutions-Regeln von *Claisen*[1]) und *Brühl*[2]) zu suchen. Danach liefert eine umlagerungsfähige (tautomerisierbare) Substanz beim Alkylieren die Ketoform, dagegen beim Acylieren die Enolform um so leichter, je saurer (elektronegativer) die einzuführende Acylgruppe ist. Bei der Umsetzung zwischen den Alkyl- resp. Acylhaloiden und den Na-Estersalzen der Kampfokarbonsäure findet also eine verschiedenartige Angriffsorientierung der Haloidverbindung gegenüber dem Estersalz statt:



VII. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurden drei spektrochemische Methoden angegeben, nach welchen sich die Salzbildung in alkoholischen Lösungen untersuchen läßt. Diese Methoden sind auch auf Lösungen in beliebigen anderen Medien übertragbar.

Durch Anwendung auf tautomerisierbare Körper kann so festgestellt werden:

a) ob bei dem Neutralisationsvorgange das Säureradikal seine optischen Eigenschaften verändert, also eine chemische Umwandlung (Enolisation, Ketisation) erfahren hat oder nicht;

b) ob das basische Radikal (Metall oder Ammonrest) sich optisch verändert hat;

c) ob die Differenz der optischen Funktionen zwischen Salz und Säure (resp. Base) gleich einer Konstanten ist, welche für die Salzbildung ohne chemische Umlagerung gilt, oder kleiner, oder größer.

Jede dieser drei Methoden führt zu einem bestimmten Resultat in bezug auf die chemische Konstitution des Salzes, gibt also darüber Auskunft, ob und eventuell welche Art von Umwandlung

[1]) *L. Claisen*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **25**, 1763 [1892]; Lieb. Ann. d. Chem. **277**, 206 [1893].

[2]) *J. W. Brühl*, Journ. prakt. Chem. (2) **50**, 160 ff., 180 ff., 220 [1894].

Digitized by Google

bei seiner Bildung stattgefunden hat, so daß sich die drei Methoden gegenseitig ergänzen und kontrollieren. — Sie sind für alle tautomerisierbaren Gebilde anwendbar, sowohl für Pseudosäuren und Pseudobasen, als auch für amphotere Verbindungen.

2. Bei der Neutralisation der hier untersuchten Kamphokarbonsäureester (welche als schwache Säuren funktionieren) mittelst verschiedener Natrium-Alkoholate werden diese Ester in allen Fällen chemisch umgewandelt. Sowohl in methyl- und äthyl-, als auch in amylalkoholischen Lösungen gehen die stets ketoförmigen Ester $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot CO_2R\\ |\\ CO\end{array}\right.$ in die enolförmigen Sauerstoffsalze $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\cdot CO_2R\\ \|\\ C\cdot O\cdot Na\end{array}\right.$ über. — Es ist hierdurch zum ersten Male die chemische Konstitution der so viel diskutierten Ester und Estersalze vom Typus des Acetessigesters und Natracetessigesters in zahlenmäßiger und unantastbarer Weise bewiesen worden.

3. Es hat sich das weitere, sehr interessante Resultat ergeben, daß die optischen Funktionen des Natriums in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Estersalze gleich sind, aber verschieden von den Funktionen des Metalls in gleich verdünnten amylalkoholischen Salzlösungen, und zwar um nicht weniger als ca. 20 Prozent kleiner. In konzentrierten Salzlösungen sind die optischen Werte des Natriums ganz andere als in verdünnten, sie sind aber — und das ist das bemerkenswerteste — für alle drei Lösungsmittel vollkommen gleich, und zwar sind sie wesentlich größer als in verdünnten Lösungen.

Die einfachste und die vorliegenden Beobachtungen auch vollständig erklärende Annahme ist, daß die Salze, in Methyl- oder in Äthylalkohol gelöst, bei genügender Verdünnung jonisiert, in amylalkoholischer Lösung dagegen selbst bei der größten Verdünnung nicht jonisiert sind, daß ferner bei hoher Konzentration in keinem dieser Medien Jonisierung stattfindet. Diese auf die moderne Theorie der Lösungen und auf die Erfahrung bezüglich der Medialenergie der verschiedenen Lösungsmittel gegründete Annahme wird in der Tat auch durch die osmotische und durch die elektrochemische Methode der Prüfung bestätigt. Vermittelst ebullioskopischer Messungen und Bestimmung der Leitfähigkeit wurde nämlich festgestellt, daß das Natriumsalz des Kampho-

Digitized by Google

karbonsäuremethylesters in verdünnter methylalkoholischer Lösung fast vollständig dissoziiert ist.

4. Bei der Untersuchung der Natriumalkoholate wurde die nicht minder wichtige Tatsache aufgefunden, daß die optischen Funktionen des Natriums in den Alkoholaten denjenigen dieses Metalles in den genannten Estersalzen bei allen drei alkoholischen Lösungsmitteln und in allen Konzentrationen auf das genaueste entsprechen. Hiernach wäre also zu schließen, daß auch die verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Alkoholate jonisiert, die amylalkoholischen aber nicht dissoziiert seien. Auch diese Annahme hat sich durch das elektrolytische Verhalten der Alkoholate bestätigt gefunden.

5. Da die optischen Funktionen des Natriums in den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen sowohl der Estersalze als auch der Alkoholate sich in gleichem Grade mit der Konzentration ändern, wird die Annahme wahrscheinlich, daß diese beiden Alkohole die genannten Natriumverbindungen auch in annähernd gleichem Grade jonisieren, und daß der Jonisationsgrad der Größe der optischen Funktionen des Natriums entspricht, diese Funktionen also geradezu als Ausdruck und Maß des Dissoziationszustandes werden dienen können.

6. Es wurden die numerischen Werte der spektrochemischen Funktionen des Natriums auch in wässerigen, verdünnten und konzentrierten Lösungen von Natriumhydroxyd ermittelt. Hierbei ergaben sich für das Natriumjon (in verdünnten wässerigen Lösungen) fast genau die nämlichen Werte wie in verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen, dagegen für das nicht jonisierte Natrium (in ganz konzentrierten wässerigen Lösungen) wieder dieselben Werte, wie in konzentrierten methyl-, äthyl- und amylalkoholischen Lösungen der Estersalze und der Alkoholate. Durchgehends und für alle Lichtarten ergaben sich die optischen Funktionen des jonisierten Natriums als um ca. 12—15% kleiner, wie die des nicht jonisierten.

7. Auf Grund des hier nachgewiesenen engen Zusammenhangs der Spektrochemie, der Elektrochemie und der neuen Theorie der Lösungen wird man durch systematisch vergleichende Untersuchungen in Zukunft dazu gelangen können, den Jonisationsgrad eines gelösten Körpers auf optischem Wege quantitativ zu bestimmen.

Digitized by Google

8. Es war bisher unbekannt geblieben und auf rein chemischem Wege nicht erklärbar, weshalb die Kamphokarbonsäure, ihre Salze und Estersalze, je nachdem sie in Benzol, Äther, Ligroin, oder aber in Methyl- und Äthylalkohol gelöst sind, sich gegen eine Reihe von Reagentien verschiedenartig, zum Teile geradezu gegensätzlich verhalten. Auf Grund des physiko-chemischen Verhaltens: der optischen, osmotischen und elektrolytischen Ermittlungen ist nachgewiesen worden, daß der Assoziations- resp. Jonisationszustand der gelösten Körper für das jeweilige Eintreffen oder Ausbleiben der chemischen Umsetzungen maßgebend sind, und dieser Zustand ist eben von der Medialenergie der betreffenden Lösungsmittel abhängig.

Wir haben also in dieser Untersuchung nicht allein die chemische Konstitution von Körpern (Salzen), welche durch chemische (analytisch-synthetische) Methoden nicht ermittelt werden kann, durch physiko-chemische Ermittlungen sicher festgestellt, sondern auch chemische Reaktionen, welche gänzlich dunkel geblieben waren, auf diese Weise aufgeklärt. In der Tat werden die Methoden, welche die physikalische Chemie in so reicher Auswahl darbietet, auch in der synthetischen und speziell in der organischen Chemie mit großem Nutzen und weit mehr angewandt werden können, als es bisher zu geschehen pflegt.

Heidelberg, Juli 1904.

Digitized by Google

Periodische Kontaktkatalyse II.

Von
G. Bredig und **E. Wilke.**

In Band VII, S. 405 dieser Verhandlungen hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn *J. Weinmayr* einen eigentümlichen periodischen Wechsel der Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben, welcher bei der Kontaktkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch metallisches Quecksilber auftritt und zu schönen rhythmischen, chemischen und elektrischen Erscheinungen führt. Wir haben nun diese Beobachtungen fortgesetzt und namentlich die Abhängigkeit der Schwingungszahl und der Form dieser Pulsationen von äußeren Einflüssen und gewissen Zusätzen untersucht.[1])

A) Messungen der Schwingungszahl nach der „Zählmethode".

1. Einfluß von Alkali: Es ist bekannt, daß alkalisches Wasserstoffsuperoxyd reduzierend auf die Quecksilberoxyde unter Sauerstoffentwickelung einwirkt, dagegen in saurer Lösung das Quecksilber davon oxydiert wird. Da schon in der ersten Mitteilung[2]) die wesentliche Rolle eines dünnen Oxydbelages auf dem Metall und andererseits die Notwendigkeit von Alkali für die katalytische Quecksilberwirkung auf H_2O_2 bekannt war, so ist es also nicht wunderlich, daß für das Zustandekommen der Pulsationen sich die Reaktion des Gemisches nicht allzuweit vom neutralen Punkte entfernen darf, da in stark alkalischer Superoxydlösung nur stürmische, aber nicht periodische, katalytische Sauerstoffgasentwicklung, in saurer Lösung aber nur Oxydation des Quecksilbers eintritt. Es hat sich nun gezeigt, daß es für das Zustandekommen der Schwingungen notwendig ist, durch Zusatz einer Spur Alkali die saure Reaktion der Superoxydlösung[3]) auf einem Minimum zu halten. Diese Spur Alkali

[1]) Ausführlichen Bericht und Literaturzusammenstellung findet man bei *E. Wilke*, Periodische Erscheinungen bei der Quecksilberkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Dissertation Heidelberg, 1904. Druck von Hörning.

[2]) Siehe auch Zeitschr. f. physikal. Chem. 42, 601 (1903).

[3]) Vergl. *H. Th. Calvert*, ebenda 38, 513 (1901).

Digitized by Google

ist äußerst gering. Es genügte häufig schon, das reine aus Paraffinflaschen entnommene Superoxyd, wenn es, wie es zuweilen vorkam, keine Pulsationen ergab, einige Stunden lang in Glasgefäßen stehen zu lassen, um es für solche Schwingungen geeignet zu machen. Wir konnten durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen feststellen, daß eine Superoxydlösung *Merck*scher Herkunft dann keine Pulsationen ergab, wenn seine spezifische Leitfähigkeit nach Zerstörung des Superoxyds mit kolloidalem Platin kleiner war als $1{,}2 \cdot 10^{-5}$. Durch Zusatz von Alkalispuren im Betrage von ca. 10^{-3} bis 10^{-4} Mol. KOH pro Liter konnte ein solches Superoxyd in 10% Lösung ziemlich sicher zu Schwingungen geeignet gemacht werden. Später haben wir das Alkali bequemer und definierter in Form von Natriumacetatlösung zugesetzt, welches ja bekanntlich[1]) infolge seiner Hydrolyse stets geringe Mengen freien Alkalis liefert und potentiell immer disponibel hält. Man setzte es zum Gemisch solange zu, bis es darin ungefähr $\frac{1}{870}$ normal war. Im allgemeinen kann man den Alkali- resp. Acetatzusatz schon mit bloßem Auge beurteilen, indem man solange davon zusetzt, bis das vorher mit einer Oxydschicht durch die Superoxydwirkung bedeckte Quecksilber eben Neigung zeigt, metallisch blank zu werden. Man darf aber nicht soweit alkalisch machen, daß die Gasentwicklung zu stürmisch wird („durchgeht") und die Bildung eines dünnen, noch spiegelnddurchscheinenden braungelben Oxydhäutchens bei mechanischer Erschütterung ausbleibt. Die Empfindlichkeit des Aussehens der Quecksilberoberfläche gegen mechanische Erschütterung („Polarisierbarkeit") wurde bereits in der ersten Mitteilung als ein Anzeichen charakterisiert, daß das System im schwingungsfähigen Zustande ist.

Es zeigte sich sehr bald, daß die Periodenzahl pro Sekunde äußerst stark von geringen Änderungen in der Alkalimenge und in der Temperatur abhing. Die erstere ließ sich ihrer Kleinheit wegen nicht genügend konstant halten, dagegen ließ sich die Temperatur in einem Thermostaten mit gegeneinanderarbeitenden Wärme- und Kühlregulatoren nach einiger Übung auf meistens $0^{0}{,}01$ längere Zeit konstant halten. Die Einzelheiten des Verfahrens sind in der zitierten Dissertation des einen von uns (W.) angegeben. Die Schwingungszahl wurde dadurch bestimmt, daß man mit einem in $^{1}/_{5}$ Sekunden geteilten Chronometer („Rennuhr") die Sekundenzahl für 10 Schwingungen durch direkte Beobachtung mit freiem

[1]) Vergl. z. B. *Nernst*, Theoret. Chemie (4. Aufl.) S. 516.

Digitized by Google

Auge bestimmte. Als Beispiel solcher Versuche seien die folgenden beiden zu gleicher Zeit angestellten gegeben:

Tabelle I.

Zeit der Beobachtung	Zeit für 10 Schwingungen	Schwingungszahl pro Sekunde	Zeit für 10 Schwingungen	Schwingungszahl pro Sekunde	Temperatur
12h 00′	460″	0.022	400″	0.025	17′04°
12h 15′	610″	0.016	400″	0.025	↑
12h 30′	410″	0.024	370″	0.027	
12h 45′	550″	0.018	400″	0.025	↓
2h 30′	400″	0.025	270″	0.037	17′04°
2h 45′	350″	0.029	270″	0.037	↑
3h 30′	290″	0.034	260″	0.038	
3h 45′	270″	0.037	240″	0.042	
4h 00′	290″	0.034	200″	0.050	↓
4h 10′	270″	0.037	270″	0.037	17′04
4h 20′	250″	0.040	240″	0.042	↑
4h 30′	250″	0.040	200″	0.050	
4h 40′	230″	0.043	230″	0.043	
4h 50′	270″	0.037	210″	0.048	
5h 00′	260″	0.038	230″	0.043	
5h 10′	270″	0.037	200″	0.050	↓
5h 20′	230″	0.043	210″	0.048	17′04
	Durchmesser der runden Hg-Oberfläche 10 mm		Durchmesser der runden Hg-Oberfläche 11 mm		

Die Schwingungszahl nahm im Verlaufe eines Versuches meistens allmählich bis auf das Doppelte des Anfangswertes zu. Es gelang oft, Versuche mit ca. 80 ccm H_2O_2-Lösung über kreisförmigen Quecksilberoberflächen von 10—14 mm Durchmesser bei 17° von früh bis abend, zuweilen auch länger „schwingend" zu erhalten. Die meisten Versuche zeigten eine erheblich höhere Schwingungszahl als die obigen. Die Schwingungsdauer lag je nach dem Versuche ungefähr zwischen 3—60 Sekunden, kann aber in besonderen Fällen diese Grenzen erheblich nach beiden Seiten hin überschreiten. Ein Einfluß der Größe der Quecksilberoberfläche konnte nicht sicher nachgewiesen werden, doch haben wir noch Schwingungen auf kreisförmigen Quecksilberflächen von 13 cm Durchmesser erhalten.

2. Einfluß der Temperatur: Den Einfluß der Temperatur auf die Schwingungszahl kann man schon qualitativ deutlich erkennen, wenn man einen bei Zimmertemperatur „schwingenden" Versuch plötzlich mit der Wasserleitung abkühlt. Alsdann sieht

Digitized by Google

man schon mit bloßem Auge die Schwingungsdauer sich vergrößern. Wir konnten aber durch die messenden Versuche zeigen, daß die Schwingungsdauer in gewissen Gebieten auch bei Temperaturerhöhung zunimmt, so daß die Schwingungszahl beim Erwärmen um wenige Grade durch ein Maximum geht, das

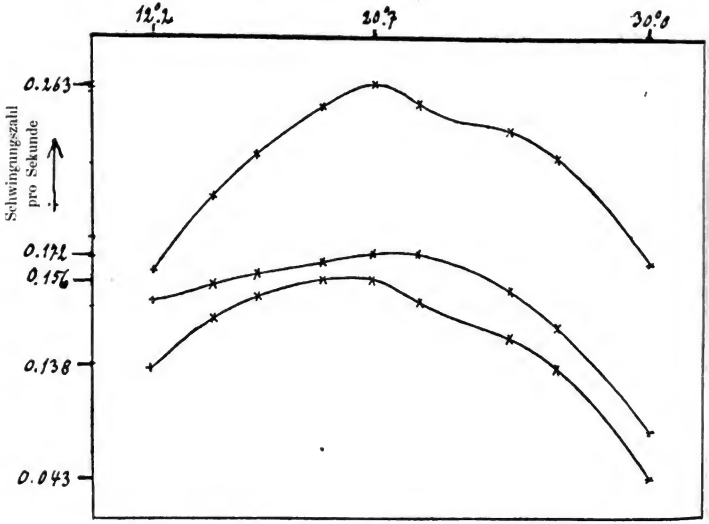


Fig. 1.

z. B. in den durch Fig. 1 dargestellten Versuchen bei 20°.7 Grad lag. Bei 30° wurde die Reaktion stürmisch und erloschen die periodischen Erscheinungen unter den von uns angewandten Bedingungen.

3. Einfluß des Druckes: Auch ein Einfluß des Druckes wurde in der Weise festgestellt, daß das Reaktionsgefäß durch einen Windkessel abwechselnd mit einer Luftpumpe und einem Quecksilbermanometer und dann wieder mit der gewöhnlichen Atmosphäre in Verbindung gesetzt wurde. Der Druckeinfluß scheint im Anfang

Digitized by Google

des Versuches kein eindeutiger zu sein, da die Schwingungszahl beim Evakuieren bald ab- und bald zunahm. In der bei weitem erheblichen Mehrzahl der Versuche aber zeigte sich dann, daß Druckverminderung die Schwingungszahl verringerte, wie folgender Versuch zeigt:

Tabelle II.

Druck in mm Hg	Temperatur	Zeit für 10 Schwingungen	Schwingungszahl pro Sekunde
760	16°92	72″	0.139
Vakuum	16°90	99″	0.101
760	16°92	72″	0.139
Vakuum	16°93	77″	0.129

Durchmesser der kreisförmigen Hg-Oberfläche 11 mm.

Es ist eine häufige Erscheinung bei allen diesen Versuchen, daß der Einfluß der Änderung der äußeren Umstände, z. B. hier des Druckes, bei Wiederholung allmählich kleiner und kleiner wird, eine Erscheinung, die wir als „Ermüdung" bezeichnen wollen.

4. Einfluß des Lichtes: Durch gewisse Unregelmäßigkeiten, welche an sehr sonnenhellen Tagen beim Vorüberziehen von Wolken auftraten, wurden wir auf die Vermutung geführt, daß die Erscheinung auch etwas lichtempfindlich sei. Zu diesem Zwecke wurden nachts Bestimmungen der Schwingungszahl ausgeführt, indem man den Versuch im Thermostaten schnell abwechselnd mit einer elektrischen Projektionslampe kurze Zeit stark belichtete, die Schwingungszahl bestimmte, und dann bald dieselbe Bestimmung bei möglichst wenig Licht wiederholte. Ein Beispiel geben folgende Versuche (Hg-Kreisfläche von 10 mm):

Versuch A.

Belichtung:	dunkel	hell	dunkel	hell
Schwingungszahl:	0.141; 0.133	0.175; 0.196	0.149	0.182

Versuch B.

Belichtung:	dunkel	hell	dunkel	hell
Schwingungszahl:	0.100	0.143; 0.156	0.128; 0.122; 0.126	0.152; 0.175 0.145; 0.166

Um zu sehen, ob hier vielleicht nur ein indirekter Einfluß des Lichtes infolge der dadurch bewirkten Erwärmung vorliegt, wurde

Digitized by Google

sofort nach Unterbrechung der Belichtung die Temperatur um ebensoviel künstlich gesteigert, als die Temperatur während der Belichtung gestiegen war. Es handelte sich nur um wenige Hundertstel eines Grades und diese riefen bei weitem nicht dieselbe Erhöhung der Schwingungszahl hervor, wie bei demselben Versuch ceteris paribus die Belichtung.

Auch hier wurde öfters eine Ermüdung der Empfindlichkeit gegen Belichtung beobachtet. Da *Bredig* und *Weinmayr* in der ersten Mitteilung bereits einen Zusammenhang der chemischen und elektrischen Erscheinungen konstatiert hatten, wurde nachgesehen, ob auch hier ein Einfluß der Belichtung auf die Potentialdifferenz von Quecksilbermetall gegen H_2O_2-Lösung vorhanden ist. In der Tat fanden wir, daß diese Elektrode, gemessen gegen eine Wasserstoff- oder Calomelelektrode, bei Belichtung durch Tageslicht ihr Potential ändert.[1])

So ergab sich zum Beispiel für eine solche H_2O_2 | Hg-Elektrode die Potentialdifferenz E gegen eine Wasserstoffelektrode in 0.1 norm. KOH:

Belichtung:	E
hell	0.406 Volt
dunkel	0.326
hell	0.386
dunkel	0.378
hell	0.390

Der Einfluß der Belichtung konnte einmal durch Sonnenlicht bis zu 0.142 Volt gesteigert werden. Merkwürdig ist, daß in Gegenwart von Spuren KCl der Einfluß der Belichtung das umgekehrte Vorzeichen anzunehmen scheint. Über eigentümliche Orientierungen des Quecksilberoxydbeschlages gegen die Einfallrichtung des Lichtbündels vergl. die Dissertation des einen von uns (*W.*).

5. Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse: Wir haben nun auch versucht, ob bei elektrolytischer Beanspruchung der Quecksilberoberfläche[2]) unter alkalischer H_2O_2-Lösung ebenfalls periodische Erscheinungen auftreten. Dies

[1]) Vergl. *Bose*, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 672; Zeitschr. f. physikal. Chemie 38, 28.

[2]) Vergl. *Quincke*, Pogg. Ann. 139, 68 (1870); *Ostwald*, Elektrochemie S. 1017; *Koelichen*, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 629 (1901).

Digitized by Google

ist nun in der Tat der Fall, und zwar sowohl bei anodischer, wie bei kathodischer Behandlung der Quecksilberelektrode, welcher ein Platindraht als andere Elektrode gegenübergestellt war. Wegen des hohen Widerstandes der Lösung erhielt man mit 70 Volt Klemmspannung nur wenige Milliampère Stromstärke, welche mit den periodischen sichtbaren Erscheinungen an der Quecksilberelektrode koinzidierend ebenfalls periodisch schwankte. Die Elektrodenerscheinungen waren dieselben wie bei der rein chemischen Katalyse unter Erscheinen des gelben Häutchens beim Aussetzen der Gasentwicklung im inaktiven Stadium der Periode. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß die Menge von Alkali, welche zur Erzeugung der Pulsationen nötig war, sich als abhängig vom Potential der Quecksilberelektrode erwies, so daß bei anodischer Betätigung des Quecksilbers mehr Alkali zur Herstellung von Schwingungen nötig war als bei kathodischer Betätigung. Dies stimmt mit der chemischen Tatsache überein, daß das H_2O_2 ein um so stärkeres Reduktionsmittel für Quecksilber ist, je mehr Alkali zugegen ist.

6. Lähmender Einfluß von Chloriden: Der Zusatz von Chloriden wie Na Cl und K Cl bewirkt schon in äußerst geringer Menge ($\frac{1}{25\,000}$ bis $\frac{1}{50\,000}$ Mol. i. lit.) vollständige Lähmung der Katalyse, womit natürlich auch die periodischen Erscheinungen verschwinden. Diese Lähmung dürfte auf Bildung einer Calomelhaut zurückzuführen sein.[1]) Bei geringeren Zusätzen obiger Chloride kann zwar die Katalyse bestehen bleiben, jedoch werden die Schwingungserscheinungen mindestens stark gestört, wenn sie nicht ganz verschwinden, indem die Katalyse ruckweise und unregelmäßig wird. Die in der ersten Mitteilung beschriebene ungünstige Einwirkung von Nitraten auf die Schwingungen konnten wir bei Anwendung sehr reiner, besonders chlorfreier Nitrate nicht wiederfinden, so daß die älteren Präparate wahrscheinlich infolge eines geringen Chlorgehaltes störend gewirkt hatten, während wir jetzt von reineren ziemlich große Zusätze machen konnten, ohne die Schwingungen auszulöschen (vergl. die folgenden sphygmographischen Versuche).

[1]) *J. Weinmayr*, Quecksilberkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Heidelberg. Dissert. 1903.

Digitized by Google

B) Bestimmungen der Schwingungsformen nach der sphygmographischen Methode.

Nach dem Vorgange von *Ostwald*[1]) bei seinen bekannten Chromversuchen haben wir nun diese katalytischen Pulsationen auch mit der in der Physiologie üblichen, selbstregistrierenden sphygmographischen Methode in den hier in Originalgröße abgedruckten Diagrammen aufgenommen, welche die Formen der Schwingungen deutlich wiedergeben. Wir konnten hierzu den *Ostwald*schen „Chemographen" nicht benutzen, da die einzelne Schwingungsdauer in unseren Versuchen meistens eine viel kleinere ist als bei *Ostwald*. Wir benutzten eine rotierende, mit berußtem Glanzpapier überzogene Walze von 102 mm Durchmesser, welche durch einen kleinen Elektromotor (2400 maximal. Tourenzahl) mit doppeltem Schneckenvorgelege 1:80:50 angetrieben wurde, und eine durch Vorschaltwiderstand variierbare Umdrehungszeit von 2—20 Minuten besaß. Die Reaktion fand in einem Gefäß von ca. 80 ccm Flüssigkeitsinhalt mit möglichst wenig schädlichem, leeren Raume auf einer kreisförmigen Quecksilberoberfläche von ca. 4 cm Durchmesser bei 18° statt. Das entwickelte Sauerstoffgas entwich durch eine Thermometercapillare von 30 cm Länge, nachdem es vorher durch einen kleinen Wattebausch filtriert war. Der Druck des Gases im Inneren des Gefäßes pulsierte somit bei dieser schon von *Ostwald* angegebenen Vorrichtung in demselben Maße wie die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit und diese Pulsation wurde in unserem Apparate durch einen kommunizierenden, mit Wasser gefüllten Heber auf die Metallmembran und den Hebel einer *Hürthle*schen Schreibkapsel (von Oehmke-Berlin) übertragen. Gleichzeitig schrieb ein elektromagnetisches Sekundenpendel alle fünf Sekunden eine Zeitmarke auf die Trommel unter die zugehörige Kurve, und eine Feder in konstanter Lage die gradlinige Abscisse.[2]) Diese entspricht in unseren Diagrammen nicht immer genau dem Nullwerte des Druckes. Das Rußdiagramm wurde nachher mit Schellacklösung fixiert.

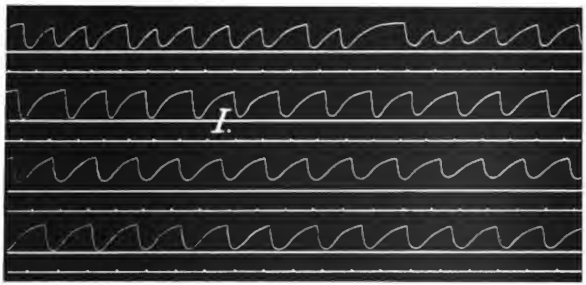
[1]) *Ostwald*, Zeitschr. f. physikal. Chem. 35, 33 u. 204.

[2]) Schreibkapsel, Sekundenpendel und Sekundenschreiber wurden uns von dem Direktor des hiesigen physiolog. Univers.-Instituts, Herrn Prof. *Kossel*, in liebenswürdigster Weise geliehen und ebenso haben wir uns für Benützung derselben mancher wertvoller Ratschläge der Herren Prof. *Magnus* und Dr. *Plenge* zu erfreuen gehabt. Allen diesen Herren sei hiermit unser bester Dank abgestattet.

Digitized by Google

Für die Wiedergabe der vollständigen Diagramme der Versuche fehlt es hier natürlich bei weitem an Platz, wir müssen uns damit begnügen, hier charakteristische Ausschnitte derselben in Originalgröße zu veröffentlichen.

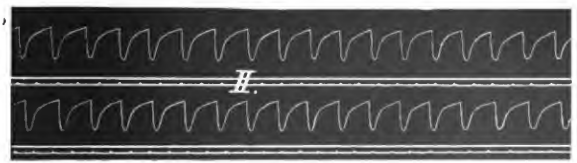
Normalversuche: In Kurve I und II ist die Pulsation



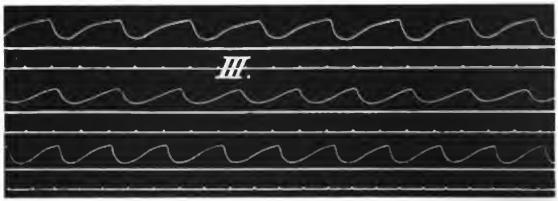
je eines gewöhnlichen Versuches aufgezeichnet, in welchem nur wie immer einige Tropfen einer 0.1 normalen Natriumacetatlösung zugesetzt waren. Die Form der Kurve war bei solchen Versuchen stets dieselbe typische, wenn auch die Periodenlänge bei verschiedenen Versuchen und in verschiedenen Stadien derselben oft verschieden war. In der Regel sind die Periodenlängen bei solchen Versuchen unregelmäßiger als bei den Versuchen mit anderen Zusätzen, speziell als wie nach Zugabe von Nitraten (s. später).

Charakteristisch ist das langsame, stetige Aktivwerden und plötzliche Inaktivwerden der Katalyse, wie es sich durch den langsamen Anstieg der Kurve und ihr plötzliches Abfallen ausdrückt.

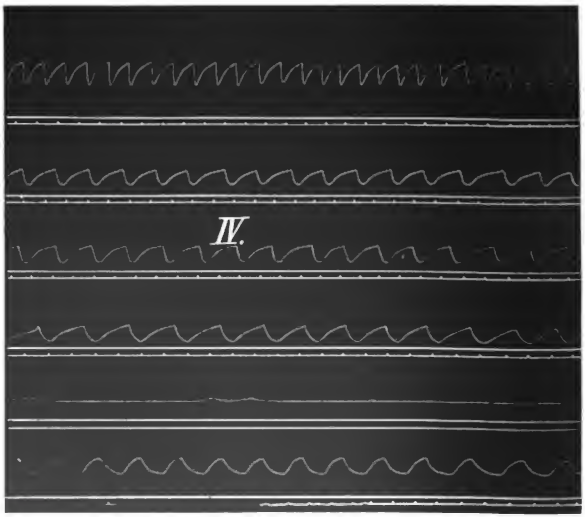
Dies ist gerade der umgekehrte Fall wie bei *Ostwalds* Chromversuchen, wo plötzlicher Anstieg und langsamer Abfall der Reaktion erfolgt.



Digitized by Google



Sulfatzusatz: Zusatz einer Spur Kaliumsulfat zum Versuch Kurve II verwandelte dieselbe in Kurve III, in welcher

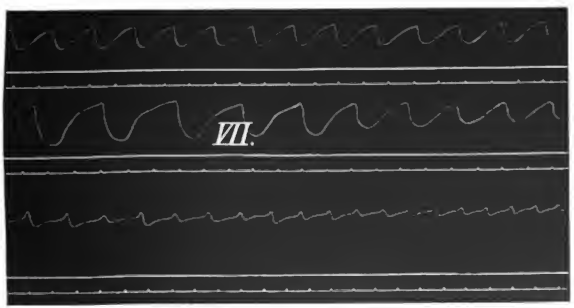


die „Täler" abgeflacht und etwas verlängert waren. In Kurve IV geben die erste Zeile den normalen Versuch, die zweite und dritte Zeile den Einfluß des Zusatzes einiger Tropfen Alkohol, die vierte Zeile denselben Versuch nach weiterem Zusatz einiger Tropfen mäßig verdünnter Kaliumsulfatlösung, die fünfte Zeile

Digitized by Google

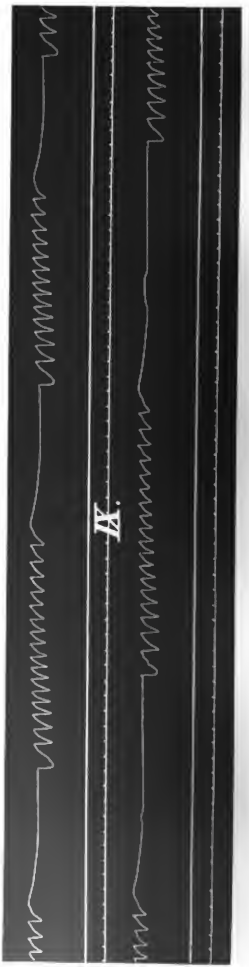
das Erlöschen der Schwingung bei stärkerem Sulfatzusatz wieder. Diese lähmende Sulfatwirkung hängt jedenfalls mit der Bildung von schwerlöslichem Merkurosulfat zusammen. Zeile sechs zeigt, wie man die Schwingungen regenerieren kann, wenn man die Hälfte der mit zu viel Sulfat versetzten Flüssigkeit herausnimmt und durch frische zehnprozentige Superoxydlösung ersetzt.

Eigenartige Pulsationsformen erhielten wir bei Zusatz von Natriumnitrat in Kurve V, VI und VII. In VII zeigt die erste Zeile den normalen Versuch vor dem Nitratzusatz. In Kurve VIII zeigte sich eine eigentümliche Form mit Auftreten von regelmäßigen



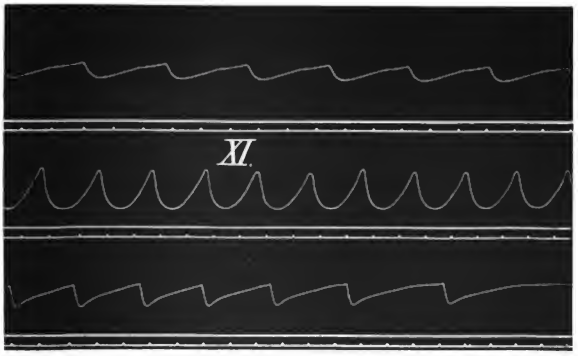
langen Zwischenperioden, welche an die von *Ostwald* beim Chrom beschriebenen „Girlanden“ erinnert. Strontiumnitrat gab in Kurve IX sehr ähnliche Formen. Die Kurve X mit Silbernitratspuren ist durch scharfe Spitzen und abgerundete Täler charakteri-

Digitized by Google

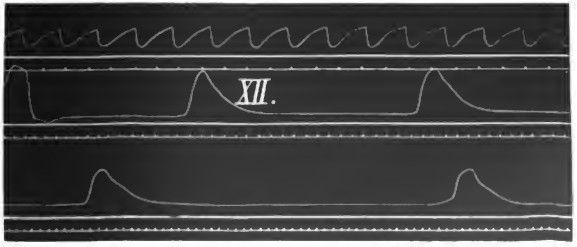


Digitized by Google

siert. In Kurve XI entspricht die erste Zeile einem Versuche mit wenig Silbernitrat und ca. $^1/_{32}$ ccm Alkohol. Hier sind durch den Alkoholzusatz die scharfen Spitzen abgeflacht, dieselben erscheinen



in der zweiten Zeile wieder, nachdem die Hälfte der Flüssigkeit durch frisches Superoxyd ersetzt, dadurch also der Alkohol verdünnt war und man außerdem noch etwas mehr Silbernitrat hin-



Digitized by Google

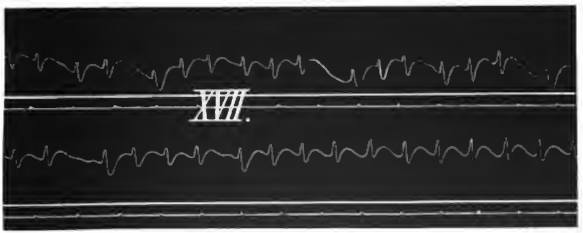
zugegeben hatte. Die dritte Zeile zeigt das beginnende Erlöschen der Periodizität und der Katalyse nach Zusatz von Kaliumchloridspuren. Charakteristisch sind auch die letzten zwei Zeilen der Kurve XII und die Kurve XIII, die nach Zusatz von Ammoniumcitrat erhalten wurden. Die erste Zeile der Kurve XII ist der normale Versuch vor dem Zusatz. Wie man sieht, wird das inaktive Stadium der Periode auf Kosten des aktiven sehr stark verlängert.

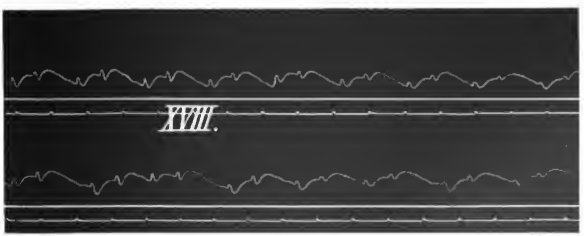
Besonders interessant ist der Einfluß von Kolloidzusätzen, der ja bekanntlich auch bei *Ostwalds* Versuchen eine wichtige Rolle spielt. Bei unseren Versuchen haben die Kolloide meistens die Wirkung gehabt, kurz vor dem plötzlichen Eintritt der

Digitized by Google

katalytischen Inaktivität, d. h. vor dem Absturz der Kurve auf dem Wellenberge noch eine besondere scharfe Spitze zu erzeugen. Diese ist bereits in Kurve XIV nach Zusatz eines Tropfens sehr verdünnten Gummi arabicums sichtbar. Die Kurven XV und XVI wurden durch Zusatz einiger Tropfen einer sehr verdünnten Wasserglaslösung an Stelle von Natriumacetat erhalten.

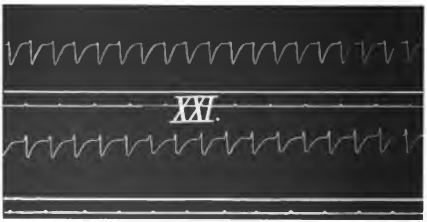
Auffallend sind hier die langgezogenen aktiven Stadien und die fast künstlerische Regelmäßigkeit der Wellenform. Der Maßstab ist in das Rußdiagramm eingeritzt, um die Konstanz der Formenproportionen nachzumessen. Die Kurve XVI erhielten wir mit weniger Wasserglas als Kurve XV, weshalb hier die Aktivitätszeiten weniger langgezogen sind. Kurve XVII und XIX, welche durch Zusatz einer





Digitized by Google

sehr verdünnten Agar-Agarlösung erhalten wurden, zeigten die charakteristische scharfe Spitze, während Kurve XVIII mit Agar-Agar eine besonders originelle Form bietet. Kurve XX wurde mit Agar-Agar nach Natriumnitratzusatz erhalten und ist von auffallender Symmetrie. Das Hervortreten der Spitze mit steigendem



Zusatze von Agar-Agar ist besonders schön in Kurve XXI illustriert, wo die erste Zeile mit einem Tropfen verdünnter Agar-Agarlösung, die zweite Zeile mit deutlicherer Spitze nach Zusatz von zwei Tropfen dieser Lösung erhalten wurde. Sucht man nach einer Erklärung für den enormen Einfluß der Kolloide, so wäre vielleicht die bekannte Tatsache[1]) ins Auge zu fassen, daß solche Kolloide die

[1]) Vergleiche z. B. *Cohen*, Jahrb. d. Photogr. 1895, 103. ***Zsigmondy***, Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 697. *G. Quincke*, Drudes Ann., Bd. 7—11 (1902—03). *G. Bredig*, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 954. *Derselbe*, Anorgan. Fermente. Leipzig 1901, *Lobry de Bruyn*, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3079. ***Bechold***, Zeitschr. f. physikal. Chem. 48, 385. *M. Neisser* u. *Friedemann*, Münch. med.

Digitized by Google

Bildung eines Niederschlages zu verzögern und seinen Zustand zu modifizieren resp. ihn ebenfalls kolloid zu erhalten vermögen. Da, wie wir gesehen haben, bei den Pulsationen die Bildung eines Quecksilberoxydniederschlages als Häutchen auf dem Metallspiegel wesentlich ist, so wäre es nach diesem Prinzip verständlich, daß die Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität dieses Oxydhäutchens von den Kolloiden beeinflußt wird, welche ohnehin eine Neigung besitzen, sich in Oberflächen und Grenzflächen zweier Medien anzusammeln. [1])

Zum Schlusse sei auf die Ähnlichkeit der erhaltenen Kurvenformen mit manchen physiologischen Kurven des Blutdruckes, der Atmung und mit den Elektrokardiogrammen verwiesen, wie man sie in vielen Lehrbüchern [2]) findet. Ohne einen direkten Zusammenhang behaupten zu wollen, dürfte doch ein Nachdenken über das beiden Erscheinungen für die Entstehung ihrer Periodizität Gemeinsame anregend wirken. Es sollen übrigens baldmöglichst auch die elektrischen Kurven unserer periodischen Kontaktkatalyse nach den Methoden der Physiologen automatisch registriert werden.

Wochenschr. 1903, No. 11; 1904, No. 19. Vergl. auch *Morse* u. *Pierce*, Zeitschr. f. physikal. Chemie 45, 87.

[1]) *G. Quincke* l. c., *Emslander* u. *Freundlich*, Zeitschr. f. physikal. Chemie 49, 317 (1904).

[2]) Vergl. z. B. v. *Frey*, Vorlesungen über Physiologie S. 57, 62, 67, 70, 86. *Strümpell*, Lehrb. d. spez. Pathologie u. Therapie (1899) I, 478, 489, 501, 512. *M. Neu*, Diese Verhandlungen (N. F.) 7, 211. *Rhumbler*, Naturwiss. Rundschau 29, 533. *Pfeffer*, Pflanzenphysiologie II, Kap. XIV, daselbst Zitate der Arbeiten von *Bütschli*, *Quincke*, *Bernstein*, *Garten*, *Engelmann*, *Rhumbler* u. a., ebenso bei *Bredig* u. *Weinmayr* l. c. S. 405. Vergl. auch *J. Loeb* u. *Gies*, Archiv d. ges. Physiologie 91, 246; 93, 248 (1902). *C. Herbst*, Archiv f. Entwickelungsmechanik 17, 306 (1904). *Hoeber*, Physikalische Chemie der Zelle u. Gewebe, Leipzig 1902. *Einthoven*, Archiv d. ges. Physiol. 60, 101.

Heidelberg, August 1904.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Digitized by Google

Über Salzbildungen in Lösungen,

insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). II.

Von

J. W. Brühl und **H. Schröder.**

Inhalt: Einleitung. — I. Spektrochemische Konstanten der Estersalzlösungen und ihrer Komponenten. 1. Der homogene Acetessigester und Äthylalkohol. 2. Die Natriumäthylatlösungen. 3. Die Salzlösungen (Natracetessigester). — II. Bestimmung der Konstitution des Natracetessigesters (Estersalzes) durch Ermittlung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals. — III. Bestimmung der Konstitution des Natracetessigesters durch die spektrochemische Differentialmethode. — IV. Die optischen Funktionen des Natriums in den Estersalzen und in den Alkoholaten. — V. Enthalten die Lösungen von Körpern des Typus des Acetessigesters in alkoholischen Natriumalkoholaten additive Verbindungen? — Schlußwort.

Einleitung.

In einer vorhergegangenen Abhandlung[1]) war nachgewiesen worden, daß die homogenen, ketoförmigen Kamphokarbonsäureester durch Vermischen mit der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumalkoholatlösungen — also durch Salzbildung — momentan in die Enolformen umgewandelt werden. Es war von besonderem Interesse, zu prüfen, ob diese prompte Umlagerung bei dem einfachsten und typischen Vertreter dieser Klasse von β-Ketonsäureestern, dem Stammvater des gesamten Geschlechts der „tautomeren" Verbindungen, nämlich bei dem Acetessigester, auch stattfinde und sich ebenso sicher, wie in den früher studierten Fällen, experimentell nachweisen lasse.

Das Prinzip der Untersuchung war das auch bei den Kamphokarbonsäureestern angewandte. Das heißt, es wurde der

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, diese Verhandlungen, N. F. 8, 119 [1904].

Digitized by Google

Acetessigester mit der äquimolaren Menge von alkoholischer Natriumalkoholatlösung vermischt und die spektrochemischen Funktionen der Bestandteile der Lösung vor und nach der Vermischung (Salzbildung) ermittelt. Durch Vergleichung dieser physikalischen Funktionen mußte sich ergeben, ob der Acetessigester im gelösten Zustande (resp. sein Radikal in dem gelösten Salze) die gleiche chemische Konstitution besitzt, wie im homogenen, ungelösten Zustande, oder ob durch die Salzbildung eine wesentliche Änderung und event. welcher Art stattgefunden hat.

I. Spektrochemische Konstanten der Estersalz-Lösungen und ihrer Komponenten.

1. Der homogene Acetessigester und Äthylalkohol.

Der Acetessigester wurde durch Darstellung des kristallisierten Bisulfits gereinigt und nach dem Abscheiden und Trocknen mit geschmolzenem Sylvin in vacuo destilliert, wobei die zur Untersuchung benutzte mittlere Hauptfraktion unter 11,5 mm Druck bei 73,8° konstant überging.

Der Äthylalkohol war durch andauerndes Kochen mit gebranntem Kalk entwässert und unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert worden. Es wurde wieder nur die ganz konstant siedende Mittelfraktion zu den Versuchen angewandt.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Beobachtungsdaten dieser beiden Präparate zusammengestellt. Sie stimmen ausgezeichnet überein mit früheren Bestimmungen an reinen, analysierten Präparaten. Für Acetessigester ergeben die älteren Beobachtungen[1]) die Molwerte

M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
31,89	31,99	0,85.

Tabelle Ia. Acetessigester und Äthylalkohol.

No.		Temperatur t°	Dichte d_4^t	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
				H_α	D	H_β	H_γ
1.	Acetessigäthylester. Sdp. 73°,8 B = 11,5 mm .	16,60	1,0320	1,41851	1,42092	1,42660	1,43155
2.	Äthylalkohol	18,35	0,7917	1,36062	1,36242	1,36662	1,37011

[1]) *J. W. Brühl, Liebigs* Ann. **203**, 27 [1880].

Digitized by Google

Tabelle Ib. Acetessigester und Äthylalkohol.

No.	Formel.	Mol-Gewicht P	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d} = N$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = M$			Mol-Refrakt. berechn. = M		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	130,10	0,2444	0,2457	0,0067	31,80	31,96	0,87	31,53	31,77	0,78
2.	C_2H_5OH . .	46,06	0,2792	0,2804	0,0066	12,86	12,92	0,30	12,85	12,83	0,31

Im flüssigen, ungelösten Zustande ist der Acetessigester, wie die Kamphokarbonsäureester, bei gewöhnlicher Temperatur eine reine Ketoverbindung, worauf sowohl die Molrefraktion, als auch die Moldispersion hinweisen. Wir werden diesem Umstande, der auch im folgenden seine Bestätigung findet, noch eine besondere Betrachtung in einer nächsten Abhandlung widmen.

2. Die Natriumäthylatlösungen.

Die Darstellung und Gehaltsbestimmung dieser Alkoholatlösungen geschah genau nach den in unserer vorigen Abhandlung gemachten Angaben.[1]) Es wurden vier verschieden konzentrierte Lösungen bereitet, deren Konzentration in jedem Falle etwas größer war, als die der früher untersuchten Natriumäthylatlösungen.

Tabelle IIa. Natriumäthylatlösungen.

No.		Gelöste Substanz in Prozenten p	Dichte d_4^t	Temperatur t^0	Brechungsindices n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	Natriumäthylatlösung.	4,3225	0,8142	17,25	1,36769	1,36964	1,37398	1,37757
		6,9367	0,8294	13,90	1,37282	1,37483	1,37929	1,38301
		8,2502	0,8324	17,60	1,37311	1,37504	1,37958	1,38332
		12,680	0,8518	16,95	1,37874	1,38074	1,38544	1,38922

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, diese Verhandlungen, N. F. 8. 129 [1904].

Digitized by Google

Tabelle IIb. Natriumäthylatlösungen.

No.	Formel	Mol-Gewicht	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			Gelöstes Alkoholat $\frac{100\,N\text{-}(100\text{-}p)\,N_1}{p} = N_{\prime\prime}$			$N_{\prime\prime} \cdot P = M$		
		P	$N\alpha$	N_D	$N\gamma$	$N_{\prime\prime}\alpha$	$N_{\prime\prime}D$	$N_{\prime\prime}\gamma - N_{\prime\prime}\alpha$	$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
1.	C_2H_5ONa	68,10	0,27624	0,27756	0,28288	0,2110	0,2138	0,0078	14,37	14,56	0,53
			0,27457	0,27589	0,28125	0,2126	0,2148	0,0079	14,48	14,63	0,54
			0,27377	0,27504	0,28044	0,2135	0,2150	0,0076	14,54	14,64	0,52
			0,27113	0,27240	0,27780	0,2156	0,2170	0,0073	14,68	14,78	0,50

Mit N ist das spezifische Refraktionsvermögen der Natriumäthylatlösung, mit N_1 das des Alkohols, mit $N_{\prime\prime}$ dasjenige des gelösten Alkoholats bezeichnet, p bedeutet den Prozentgehalt an gelöster Substanz.

3. Die Salzlösungen (Natracetessigester).

Eine jede der frisch bereiteten Natriumäthylatlösungen wurde nach geschehener Titrierung und Feststellung der physikalischen Konstanten mit der genau berechneten, äquivalenten Gewichtsmenge reinen Acetessigesters vermischt und unmittelbar nach erfolgtem Temperaturausgleich durchgemessen.

Tabelle IIIa. Natriumsalz des Acetessigesters.

No.		Gelöste Substanz in Prozenten p	Dichte d_4^t	Temperatur t°	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
					Hα	D	Hβ	Hγ
1.	Natriumsalzlösung des Acetessigesters.	8,80	0,8219	18,05	1,37133	1,37341	1,37850	1,38283
		13,54	0,8407	15,40	1,37825	1,38048	1,38601	1,39080
		15,70	0,8468	17,00	1,38034	1,38272	1,38843	1,39334
		22,56	0,8704	18,30	1,38829	1,39088	1,39720	1,40288

Tabelle IIIb. Natriumsalz des Acetessigesters.

No.	Formel	Mol-Gewicht	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			Gelöstes Salz $\frac{100\,N\text{-}(100\text{-}p)\,N_1}{p} = N_{\prime\prime}$			$N_{\prime\prime} \cdot P = M$		
		P	$N\alpha$	N_D	$N\gamma$	$N_{\prime\prime}\alpha$	$N_{\prime\prime}D$	$N_{\prime\prime}\gamma - N_{\prime\prime}\alpha$	$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
1.	$C_6H_9O_3Na$	152,14	0,27608	0,27747	0,28370	0,2439	0,2467	0,0183	37,11	37,54	2,78
			0,27440	0,27584	0,28248	0,2439	0,2465	0,0175	37,10	37,49	2,68
			0,27377	0,27529	0,28206	0,2447	0,2476	0,0175	37,23	37,67	2,65
			0,27129	0,27289	0,28029	0,2442	0,2469	0,0173	37,15	37,56	2,63

Digitized by Google

Hier bedeutet natürlich N das Refraktionsvermögen der Salzlösung, N, wieder das des Alkohols und $N_{„}$ dasjenige des gelösten Salzes.

Die Dichte und die Brechungsindices der Salzlösungen nehmen, wie dies allgemein der Fall ist, mit wachsender Konzentration zu, dagegen nimmt das Brechungsvermögen N der Lösungen ab. Die Ursache dieser letzteren Erscheinung beruht ähnlich wie dies bei dem kamphokarbonsauren Äthyl und Amyl konstatiert worden war[1]), darauf, daß der Acetessigester ein weit geringeres Brechungsvermögen besitzt, als der Äthylalkohol oder Natriumäthylatlösungen, wie aus den vorstehenden Tabellen zu ersehen ist.

Das spezifische Refraktionsvermögen $N_{„}$ des gelösten Salzes zeigt sich von der Konzentration nur wenig abhängig, doch ist vermittelst der empfindlicheren Dispersionskonstanten $N_{„}\gamma - N_{„}\alpha$ immerhin ein, wenn auch schwacher, so doch sicherer Einfluß des Lösungsmittels erkennbar. Die nämlichen Beziehungen ergibt natürlich die Molrefraktion M resp. Moldispersion $M\gamma - M\alpha$.

II. Bestimmung der Konstitution des Natracetessigesters (Estersalzes) durch Ermittlung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals.

Aus den spezifischen Refraktionen N der Salzlösungen (Tabelle IIIb, linke Abteilung, S. 185) und den spezifischen Refraktionen der zur Salzbildung benutzten Natriumalkoholatlösungen (Tabelle IIb, links, S. 185), welche Konstanten wir aber hier mit N, bezeichnen, berechnen wir, da auch die Konzentrationen p des gelösten Acetessigesters bekannt sind, die spezifischen Refraktionen $N_{„}$, dieses zweiten Komponenten der Lösung, nämlich eben die des **gelösten** Esters, nach der Mischungsregel von *Biot* und *Arago*. Hieraus ergeben sich dann auch die spezifischen Dispersionen $N_{„}\gamma - N_{„}\alpha$ und die entsprechenden Molwerte M resp. $M\gamma - M\alpha$ des in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten Esters.

---

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, loc. cit. p. 134.

Digitized by Google

Tabelle IV. Spezifische und Mol-Refraktion des **Acetessigesters** berechnet aus den Lösungen seines Natriumsalzes.

No.		Mol-Gewicht P	Gelöster Ester in Prozenten p	$\frac{100\,N-(100-p)\,N_l}{p} = N_u$				$N_u \cdot P = M$			
				$N_u\alpha$	N_uD	$N_u\gamma$	$N_u\gamma - N_u\alpha$	$M\alpha$	M_D	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
1.	Acetessigester, gelöst in äthylalkohol. Natriumäthylat.	130,10	7,53	0,2741	0,2765	0,2939	0,0198	35,66	35,97	38,23	2,57
			11,58	0,2731	0,2754	0,2918	0,0187	35,53	35,83	37,97	2,44
			13,42	0,2738	0,2769	0,2926	0,0188	35,62	36,03	38,06	2,44
			19,29	0,2720	0,2749	0,2907	0,0187	35,38	35,77	37,83	2,45
2.	Acetessigester, homogen.			0,2444	0,2457	0,2511	0,0067	31,80	31,96	32,67	0,87

Aus der vorstehenden Tabelle IV, welche diese Konstanten des gelösten Esters enthält, ist der, wenn auch schwache Einfluß des Lösungsmittels doch unverkennbar und deutlicher als vorher bei den Salzlösungen ersichtlich. Bei sämtlichen Konstanten ist eine Tendenz zur Abnahme mit wachsender Konzentration zu bemerken; das schwache Ansteigen vom zweiten zum dritten Gliede, welche im Verdünnungsgrade nur sehr wenig voneinander abweichen, dürfte vielleicht Versuchsfehlern zuzuschreiben sein.

Vergleicht man nun diese Konstanten des gelösten Acetessigesters mit den am Fuße der Tabelle verzeichneten des homogenen Esters, so ergibt sich in allen Fällen eine sehr große Differenz zugunsten des gelösten Esters, welche hinsichtlich der Dispersion geradezu enorm genannt werden kann. Denn die Dispersionskonstanten $N_u\gamma - N_u\alpha$ oder auch $M\gamma - M\alpha$ sind bei dem gelösten Ester fast dreimal so groß, als bei dem homogenen, ungelösten. Schon hieraus ergibt sich mit aller Bestimmtheit, daß der Acetessigester bei der Salzbildung total umgewandelt — enolisiert worden ist, und daß er also im ungelösten Zustande, wenn überhaupt, höchstens Spuren dieser Enolform enthalten haben könnte, somit praktisch aus der reinen Ketoform bestand.

In der folgenden kleinen Tabelle V sind die Differenzen zwischen den Molrefraktionen resp. Moldispersionen des gelösten und des homogenen Esters zusammengestellt, welche, wie leicht ersichtlich, auch die Unterschiede der Funktionen des salzbildenden und des den freien Ester bildenden Radikals darstellen.

Digitized by Google

Tabelle V. Differenzen zwischen der Molrefraktion resp. Moldispersion des in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten und des ungelösten Acetessigesters.

M — M Acetessigester, gelöst — Acetessigester, homogen (Salzradikal) (Esterradikal)				
	$H\alpha$	D	$H\gamma$	$H\gamma$-$H\alpha$
	3,86	4,01	5,56	1,70
	3,73	3,87	5,30	1,57
	3,82	4,07	5,39	1,57
	3,58	3,81	5,16	1,58
Mittel:	**3.75**	**3.94**	**5.35**	**1.60**

Diese großen und insbesondere hinsichtlich der Dispersion kolossalen Inkremente des Radikals beim Übergang des freien Acetessigesters in sein Natriumsalz stimmen wieder überein mit den bei den Estern der Kamphokarbonsäure[1]) und in analogen Fällen[2]) gemachten Erfahrungen: daß nämlich die Umwandlung nicht konjugierter Doppelbindungen

$O=C-C-\overset{\gamma}{C}=O$ in konjugierte $O=C-C=C-O-$

ein außerordentliches Anwachsen des optischen Effektes zur Folge hat. Denn auch hier findet diese Art des Bindungswechsels statt, wie aus dem Bildungsschema

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C:O \\ \ddot{C}H_2\cdot C:O(OC_2H_5) \end{matrix} \xrightarrow{NaOC_2H_5} \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot O\cdot Na \\ \ddot{C}H\cdot C:O(OC_2H_5) \end{matrix} + HOC_2H_5$$

ersichtlich ist.

III. Bestimmung der Konstitution des Natracetessigesters durch die spektrochemische Differentialmethode.

Wie in der vorigen Abhandlung[3]) entwickelt worden ist, geht die Neutralisationsgleichung

$$HR + C_2H_5ONa = NaR + C_2H_5OH \qquad (I)$$

durch Anwendung der Mischungsregel von *Biot* und *Arago* über in die optische Funktionsgleichung

$$(M)NaR - (M)HR = (M)C_2H_5ONa - (M)C_2H_5OH \qquad (Ia)$$

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, a. a. O. p. 139.

[2]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899]; Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 1 [1900].

[3]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, loc. cit. p. 125 und 148.

Digitized by Google

wo (M) die Molrefraktion resp. -dispersion, R die Radikale der Säure und des Salzes bedeuten.

Wird die linke Seite der Gleichung Ia mit D, die rechte mit Δ bezeichnet, so ist

$$D = \Delta$$

für den Fall, daß R in der Säure und in dem Salze identisch, d. h. von gleicher chemischer Konstitution sind.

Dagegen wird

$$D \gtrless \Delta,$$

wenn die chemische Konstitution des Säureradikals (R'), und daher auch die optische Funktion desselben, nicht übereinstimmt mit der Konstitution und Funktion des Salzradikals (R').

Beim Übergang einer Ketoform in eine Enolform wächst die optische Funktion, und daher müßte, falls der (hier als „Pseudosäure" fungierende) Acetessigester durch Salzbildung enolisiert wird,

$$(M)\,Na\,R' - (M)\,HR > (M)\,C_2H_5O\,Na - (M)\,C_2H_5OH \qquad (Ic)$$

oder

$$D > \Delta$$

werden.

Tabelle VI. D-Werte.

M Natracetessigester	—	M Acetessigester (homogen)		
	Hα	D	Hγ	Hγ-Hα
$C_6H_9O_3Na$	5,31	5,58	7,22	1,91
gelöst in	5,30	5,53	7,11	1,81
Äthyl-	5,43	5,71	7,21	1,78
alkohol.	5,35	5,60	7,11	1,76
Mittel:	**5,35**	**5,60**	**7,16**	**1,81**

Δ-Werte.

M Natriumäthylat	—	M Äthylalkohol		
	Hα	D	Hγ	Hγ-Hα
C_2H_5ONa	1,51	1,64	1,74	0,23
gelöst in	1,62	1,71	1,86	0,24
Äthyl-	1,68	1,72	1,90	0,22
alkohol.	1,82	1,86	2,02	0,20
Mittel:	**1,66**	**1,73**	**1,88**	**0,22**

Digitized by Google

Die Werte Δ für Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung sind schon anläßlich unserer vorhergegangenen Arbeit bestimmt worden, da sie aber, wie bei dieser Gelegenheit entdeckt wurde, von der Konzentration merklich abhängig sind, und wir bei den vorliegenden Versuchen etwas andere Konzentrationen angewandt haben, so wurden die hier benutzten Δ-Werte nicht durch Interpolation berechnet, sondern unseren jetzigen Beobachtungen direkt entnommen.

In der Tabelle VI sind die Werte D für Natracetessigester, in den vier verschieden konzentrierten äthylalkoholischen Lösungen, und die Δ für Natriumäthylat, in den vier entsprechenden Lösungen, zusammengestellt.

Man sieht sofort, daß in allen Fällen die D-Werte viel größer sind als die Δ-Werte, hinsichtlich der Molrefraktion drei- bis viermal und in bezug auf die Moldispersion sogar etwa achtmal größer. Hieraus ergibt sich also, in Übereinstimmung mit den Resultaten des vorstehenden Kapitels II, daß die optischen Funktionen des Salzradikals R' (des Natracetessigesters) von viel höherer Größenordnung sind, als die Funktionen des Esterradikals R (des freien Acetessigesters), und daß demnach bei dem Vorgang der Salzbildung eine Änderung der chemischen Konstitution des Esterradikals, und zwar eine Enolisierung, stattgefunden hat.

IV. Die optischen Funktionen des Natriums in den Estersalzen und in den Alkoholaten.

In unserer ersten Abhandlung haben wir außer den beiden, im vorstehenden benutzten Methoden zur Untersuchung der Salzbildung noch ein anderes Verfahren angegeben. Dasselbe besteht darin, daß man die optischen Funktionen des Salzmetalls ermittelt und mit denjenigen des Alkoholatmetalls vergleicht. Im Falle analoger Konstitution, also Bindung des Metalls an den Sauerstoff, müßten die optischen Funktionen des Metalls in dem Salze und in dem Alkoholate übereinstimmen, wodurch die Enolform des Salzes bestätigt sein würde.

Die Funktionen des Salzmetalls würden sich ergeben, indem man von denen des Salzes diejenigen des zugehörigen Radikals abzieht. Hierbei ist aber zu beachten, daß diese letzteren aus besonderen Beobachtungen an anderen Salzen der betreffenden Pseudosäure abgeleitet werden müssen, z. B. an solchen des Kalium- oder eines ähnlichen Salzes des Acetessigesters, falls

Digitized by Google

die Funktionen des Natriums in dem Natracetessigester ermittelt werden sollen. Mit dem hier bei dem Acetessigester vorliegenden Beobachtungsmateriale läßt sich also diese Methode nicht durchführen, da eben nur eine Art von Salz, nämlich das Natriumsalz, allein untersucht worden ist.

Diesem Umstande ist bei unserer vorhergehenden Publikation über die Natriumsalze der Kamphokarbonsäureester nicht Rechnung getragen worden, und wir benutzen die Gelegenheit, um dieses Versehen zu berichtigen. Wir haben dort (S. 141) die Funktionen des Natriums berechnet aus den beiden Gleichungen

$$(M)NaR' - [(M)HR' - (r)H] = (r)Na \qquad (3)$$

$$(M)NaOC_nH_{2n+1} - [(M)HOC_nH_{2n+1} - (r)H] = (r)Na. \qquad (4)$$

Hierbei ist aber unberücksichtigt geblieben, daß die Werte der Säure HR' in Gleichung (3) nicht unabhängig bestimmt, sondern aus derselben Lösung wie die Werte des Salzes NaR' abgeleitet wurden, und daß unter diesen Umständen in dem gelösten Salze und in der als Bestandteil dieser nämlichen Lösung betrachteten Säure das Radikal R' identisch sein muß, gleichgültig, ob das Salz enolförmig oder ketoförmig ist und welche Konstitution es überhaupt hat. Dann wird aber auch die Gleichung (3) und (4) notwendig identisch, und die Gleichheit der Natriumfunktionen im Salze und im Alkoholate bildet unter diesen Umständen nicht, wie irrtümlich angenommen worden ist, ein Kennzeichen der Enolform des betreffenden Salzes.

Übrigens darf man mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit annehmen, daß Lösungen der Kalium- oder ähnlicher Salze der Kamphokarbonsäureester praktisch identische optische Funktionen für den gelösten Bestandteil HR' (den als Säure fungierenden Ester) liefern würden, wie die Lösungen der Natriumestersalze, so daß die am angeführten Orte besprochenen Beziehungen zwischen den Na-Alkoholaten und den Na-Esteraten in allem Wesentlichen ungeändert bleiben würden.

Wir möchten hier noch hinzufügen, daß alle diese drei Methoden der Untersuchung von Salzbildungen in Lösungen, wie leicht ersichtlich, in einfachem, algebraischen Zusammenhange stehen, so daß die Resultate der einen Methode mit den Ergebnissen der anderen notwendig übereinstimmen müssen. Streng genommen gibt es also nur ein Verfahren, welches in der Anwendung der Mischungsregel von *Biot* und *Arago* besteht und allemal darauf hinauskommt, festzustellen, ob die optischen Funk-

Digitized by Google

tionen einer Lösung (Mischung) gleich sind der Summe der Funktionen der Bestandteile, oder ob ein Zuwachs resp. eine Abnahme stattfindet. Die genannten drei Methoden sind also eigentlich nur verschiedene technische oder rechnerische Anwendungen der Prinzipien, welche zuerst von dem einen von uns schon vor einer Reihe von Jahren zur Untersuchung chemischer Konstitutionsänderungen und speziell tautomerer Umwandlungen in Lösungen aufgestellt und benutzt worden sind.[1]) Ungeachtet ihrer algebraischen Gleichwertigkeit ist aber jede dieser drei Ausführungsformen der Grundsätze des Untersuchungsverfahrens nicht allein wegen der Kontrollierbarkeit der Resultate von Nutzen, sondern auch deshalb, weil in manchen Fällen die eine, in manchen die andere dieser drei Methoden oder Modifikationen unanwendbar werden kann. So ist die sogenannte Differentialmethode lediglich auf Salzbildungen beschränkt und kann für Vorgänge, welche sich in neutralen Lösungsmitteln abspielen, nicht angewandt werden.

Wie in Kapitel III schon erwähnt worden ist, haben wir bei der vorliegenden Untersuchung die Natriumäthylatlösungen in vier Konzentrationen untersucht, welche allemal etwas größer waren, als die vier in unserer vorhergehenden Arbeit angewandten Konzentrationen. In der folgenden Tabelle VII sind die aus allen acht Beobachtungsreihen berechneten optischen Funktionen des Natriums zusammengestellt und die alten Bestimmungen von den neuen durch den Druck unterschieden.

Tabelle VII. Natriumwerte aus Natriumäthylat, in äthylalkoholischen Lösungen.

Gelöstes Natriumäthylat in Prozenten	(r)Na = (M) $NaOC_2H_5$ — [(M) HOC_2H_5 — (r)H]			
	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
4,0236 alt	2,46	2,41	2,67	0,21
4.3225 neu	**2.61**	**2.69**	**2.88**	**0.27**
4,5660 a.	2,54	2,48	2,80	0,26
6.9367 n.	**2.72**	**2.76**	**3.00**	**0.28**
8,1372 a.	2,78	2,73	3,00	0,22
8.2502 n.	**2.78**	**2.77**	**3.04**	**0.26**
10,805 a.	2,83	2,83	3,07	0,25
12.680 n.	**2.92**	**2.91**	**3.16**	**0.24**

[1]) *J. W. Brühl*, Studien über Tautomerie, Journ. prakt. Chem. (2) **50**, 119 [1894]; Spektrochemische Untersuchungen der α- und β-Mesityloxydoxalsäureester

Digitized by Google

Betrachtet man zunächst jede der beiden Serien für sich, so ergibt sich, daß bei der neuen, ganz so wie bei der alten, die Na-Funktionen mit wachsender Konzentration ausnahmslos zunehmen. Die früheren Ergebnisse in bezug auf die Abhängigkeit der optischen Werte des Natriums in den gelösten Verbindungen desselben von dem Verdünnungsgrade werden also durch die neuen Beobachtungen vollkommen bestätigt.

Überblickt man aber alle diese, nach ansteigender Konzentration geordneten, acht Beobachtungsreihen zusammen, so zeigt sich, namentlich zwischen der zweiten und dritten Horizontalkolumne, eine Unstetigkeit, nämlich ein Abnehmen der Werte. Es unterliegt nun gar keinem Zweifel, daß diese Unstetigkeit lediglich Versuchsfehlern zuzuschreiben ist. Wahrscheinlich sind die Werte der zweiten Horizontalreihe, welche einer Konzentration angehören, die sich von den Konzentrationen bei der ersten und dritten Versuchsreihe nur sehr wenig unterscheidet, durch irgendeinen unkontrollierbaren Umstand etwas zu hoch ausgefallen.

Die Zusammenstellung der gesamten acht Beobachtungsreihen gibt so einen Anhalt über das Maximum der unter Umständen möglichen Versuchsfehler; sie bestätigt aber zugleich die Tendenz zum Anwachsen der Natriumfunktionen mit steigender Konzentration der Lösungen. — Wie schon in der vorigen Abhandlung bemerkt wurde, bezieht sich dies Resultat nur auf die Refraktionswerte, da die Einflüsse der unvermeidlichen Versuchsfehler auf die hier äußerst kleinen Differenzwerte der Dispersion, wie aus obigem ganz deutlich zu ersehen ist, viel zu beträchtlich sind, um eine bestimmte Tendenz der Änderung mit Sicherheit nachweisen zu lassen.

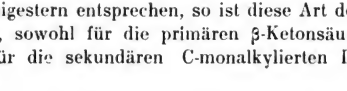
V. Enthalten Lösungen von Körpern des Typus des Acetessigesters in alkoholischen Natriumalkoholaten additive Verbindungen?

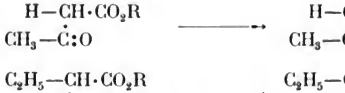
In der ersten Abhandlung haben wir gezeigt, daß die Kamphokarbonsäureester bei der Salzbildung in die enolförmigen Sauerstoffsalze tautomerisiert werden. Der nämliche Nachweis ist in der vorliegenden Untersuchung für den Acetessigester er-

und der α- und β-Formylphenylessigester, *Liebigs* Ann. **291**, 137 und 217 [1896]; Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899]; Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 1 [1900].

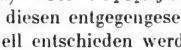
Digitized by Google

bracht worden. Da die Kamphokarbonsäureester den C-Alkyl-Acetessigestern entsprechen, so ist diese Art der Umlagerung allgemein, sowohl für die primären β-Ketonsäureester selbst, als auch für die sekundären C-monalkylierten Derivate derselben gültig:





Bisher war über die Konstitution solcher Salze nichts Bestimmtes bekannt. Während man früher diesen Körpern meist die Ketoform zuschrieb, neigte man in den letzten Jahren mehr und mehr zur Annahme der Enolform. Aber mit vollem Rechte wird in den Lehrbüchern, z. B. noch in der jüngsten Auflage von *Richter-Anschütz* (1903, S. 442), diese Frage offen gelassen und der Natracetessigester ausdrücklich als $CH_3 . CO . CHNa . CO_2C_2H_5$ oder $CH_3 . C(ONa) = CH . CO_2C_2H_5$ formuliert. Denn in der Tat konnte zwischen diesen entgegengesetzten Auffassungen bis jetzt nicht experimentell entschieden werden.

Wie wenig geklärt die Ansichten auf diesem Gebiete bis auf den heutigen Tag noch sind, geht aus einer soeben erschienenen Untersuchung von *R. Willstätter* und *R. Pummerer* hervor.[1]) In dieser interessanten Arbeit werden unter anderem Verbindungen des Pyrons mit Alkoholaten im Molverhältnis 1 : 1 nachgewiesen, welchen die Konstitution  zugeschrieben wird. Die Autoren sprechen infolgedessen (S. 3743) die Vermutung aus, „daß die nämlichen Additionen auch bei Ketonen allgemeiner auftreten, und daß sich auch bei der Salzbildung der Verbindungen vom Typus des Acetessigesters mit Natriumäthylat die Bildung von Additionsprodukten der Formel konstatieren lassen wird".

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3740 [1904].

Digitized by Google

In der Tat würde eine solche Auffassung der Salzbildung in alkoholischen Lösungen mit den rein chemischen, synthetischen Erfahrungen durchaus vereinbar sein. Denn es ist ohne weiteres ersichtlich, daß alle Umsetzungen des in Alkohol gelösten Natracetessigesters sich mit dieser Formel ebensogut ausdrücken lassen, als mit den bisher üblichen, um 1 Mol C_2H_5OH ärmeren Formeln.

Indessen ist diese Anschauung von der Salzbildung bei Körpern des Natracetessigestertypus, wie sich leicht zeigen läßt, unhaltbar. Dieser Nachweis ist eigentlich schon in unserer Untersuchung über die Salzbildungen bei den Kamphokarbonsäureestern enthalten, obwohl er sich nirgends ausdrücklich ausgesprochen findet. Es darf hierbei zugegeben werden, daß es für den Fernerstehenden allerdings nicht ganz leicht sein mag, diesen Nachweis in unserer Arbeit zu erkennen. Aus diesem Grunde, und da der Gegenstand für die organische Chemie von wichtigen Folgen und allgemeiner Bedeutung ist, wollen wir den betreffenden Nachweis hier im einzelnen erbringen.

Ob in Lösungen eines Esters RH in alkoholischem Natrium das Salz RNa oder ein solches $RH + C_2H_5ONa = RC_2H_6ONa$ enthalten ist, wissen wir zunächst nicht. Aber vermittelst der optischen Funktionen der Bestandteile: des Esters und der Alkoholatlösung, und der Funktionen des Reaktionsproduktes: der Salzlösung, läßt sich diese Frage direkt entscheiden. Gesetzt den Fall, es läge eine einfache Addition, ohne irgendwelche Konstitutionsänderung, vor, so müßte sich dies aus dem Refraktions- (resp. Dispersions-) Vermögen $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = N$ (resp. $N\gamma - N\alpha$) unmittelbar ergeben, ohne jegliche Kenntnis des Molgewichtes der gelösten Bestandteile oder des gelösten Reaktionsproduktes. Nach der Mischungsregel von *Biot* und *Arago* wäre nämlich, wenn N die spezifische Refraktion (d. h. das Brechungsvermögen der Gewichtseinheit in der Volumeinheit) der Salzlösung, also der Lösung des Additionsproduktes, bedeutet, N_1 die spezifische Refraktion der Alkoholatlösung, N_{11} die des Esters und p_1 resp. $100 - p_1 = p_{11}$ die Prozentgehalte an Alkoholatlösung und an Ester bezeichnen:

$$100\,N = p_1 N_1 + p_{11} N_{11}.$$

Führt man diese Rechnungen an unseren Beobachtungen bei den drei Kamphokarbonsäureestern, welche in je vier verschiedenen

Digitized by Google

konzentrierten Natriumalkoholatlösungen aufgelöst wurden, aus, so zeigt sich, daß bei keiner einzigen dieser zwölf Lösungen die geforderte Relation zutrifft. In allen Fällen ausnahmslos ist vielmehr

$$100\,N > p_1N_1 + p_{11}N_{11}$$

und zwar wird der Überschuß von $100\,N$ um so größer, je höher der Salzgehalt der Lösungen ist.

Ganz genau das nämliche ergibt sich auch aus den hier mitgeteilten vier Beobachtungsreihen an den Lösungen von Acetessigester in äthylalkoholischem Natriumäthylat.

Hieraus folgt schon definitiv die Unhaltbarkeit der Annahme von einfachen Additionsprodukten in den Lösungen von Kamphokarbonsäureestern oder von Acetessigester in alkoholischen Natriumalkoholaten.

Um so weniger ist aber diese Annahme zulässig, wenn man bedenkt, daß bei der angenommenen Reaktion

$$\begin{matrix} R\cdot CH\cdot CO_2R \\ R\cdot \dot{C}\!:\!O \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} R\cdot CH\cdot CO_2R \\ R\cdot \dot{C}\!<\!\begin{matrix} ONa \\ OC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

eine sogenannte Doppelbindung (C : O) gelöst und durch einfache Bindungen ersetzt würde. Denn in solchen Fällen nimmt bekanntlich die optische Funktion ausnahmslos ab. Die sämtlichen hier und in der ersten Abhandlung untersuchten 16 Salzlösungen sollten also sogar ein **kleineres** Refraktions- (resp. Dispersions-) Vermögen ergeben als die Summe der flüssigen Komponenten:

$$100\,N < p_1N_1 + p_{11}N_{11}$$

während bei allen diesen 16 Salzlösungen tatsächlich

$$100\,N > p_1N_1 + p_{11}N_{11}$$

gefunden wird.

Daß dies letztere der Fall ist, läßt sich aber leicht, und zwar nur so erklären, daß in der Salzlösung kein einfaches Additionsprodukt enthalten ist, sondern ein Umsetzungsprodukt von enolartigem Charakter, also von höheren optischen Funktionen — wie in den voranstehenden Kapiteln erörtert wurde.

Anstatt die Funktionen der Lösungen zu vergleichen, also die der Salzlösung mit der Summe der Funktionen der Natriumalkoholatlösung und des Acetessigesters, können auch die Funktionen des gelösten reinen Salzes mit der Summe der Funktionen des gelösten reinen Natriumalkoholates und des Acetessigesters verglichen werden. Geschieht dies bezüglich **molarer** Gewichts-

Digitized by Google

mengen dieser **reinen, gelösten Körper,** so ergibt sich ein besonders anschauliches Bild der obwaltenden Verhältnisse, und wir wollen daher diese Betrachtungsweise hier zur zahlenmäßigen Demonstration benutzen.

Bezeichnen wir das Molgewicht des Natriumäthylats mit $P_,$, das des Acetessigesters mit $P_{,,}$ und das des Salzes mit P, so ist also nach dem Gesetz von *Biot* und *Arago*, falls ein Additionsprodukt, ohne Konstitutionsänderung der Bestandteile, gebildet wird, die Molrefraktion $(M) = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$ des Salzes ausdrückbar durch die Summe

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = NP = N_, P_, + N_{,,} P_{,,}.$$

In der folgenden Tabelle VIII sind diese auf die Beobachtungen bei Bildung des Natracetessigesters bezüglichen Rechnungen zusammengestellt, bei welchen somit

$$P_, + P_{,,} = P$$

oder der Reaktionsvorgang

$$C_2H_5ONa + C_6H_{10}O_3 = C_8H_{15}O_4Na$$

angenommen wird.

Tabelle VIII.

No.	Art und Menge der gelösten Körper	Formel	Molfunktionen $(M) = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$				
			H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$	
I.	Acetessigester, 1 Mol, homogen.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	32,67	0,87	
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 4,32%-äthylalk. Lösg.	C_2H_5ONa	14,37	14,56	14,90	0,53	
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol.	$C_8H_{15}O_4Na$	46,17	46,52	47,57	1,40	Summe.
	"	"	48,34	48,90	51,97	3,63	Beobacht.
II.	Acetessigester, 1 Mol, homogen.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	32,67	0,87	
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 6,94%-äthylalk. Lösg.	C_2H_5ONa	14,48	14,63	15,02	0,54	
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol.	$C_8H_{15}O_4Na$	46,28	46,59	47,69	1,41	Summe.
	"	"	48,33	48,85	51,82	3,49	Beobacht.

Digitized by Google

No.	Art und Menge der gelösten Körper	Formel	Molfunktionen (M) $= \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$				
			$H\alpha$	D	H_γ	$H_\gamma - H\alpha$	
III.	Acetessigester, 1 Mol, homogen.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	32,67	0,87	
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 8,25%-äthylalk. Lösg.	C_2H_5ONa	14,54	14,64	15,06	0,52	
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol.	$C_8H_{15}O_4Na$	46,34	46,60	47,73	1,39	Summe.
	"	"	48,50	49,08	51,96	3,46	Beobacht.
IV.	Acetessigester, 1 Mol, homogen.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	32,67	0,87	
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 12,68%-äthylalk. Lösg.	C_2H_5ONa	14,68	14,78	15,18	0,50	
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol.	$C_8H_{15}O_4Na$	46,48	46,74	47,85	1,37	Summe.
	"	"	48,40	48,94	51,82	3,42	Beobacht.

Die Tabelle erfordert nur wenige Erläuterungen. Wir haben wieder vier Serien von Versuchen, entsprechend den vier angewandten, verschieden konzentrierten Natriumäthylatlösungen und Salzlösungen. In der mit I bezeichneten Serie gibt also die oberste Horizontalreihe das Refraktions- resp. Dispersionsvermögen von 1 Mol homogenem Acetessigester, die zweite enthält die Werte von 1 Mol Natriumäthylat, abgeleitet aus der hier benutzten 4,32-prozentigen Lösung in Äthylalkohol. Die Konstanten $(M) = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$ dieser zwei Horizontalreihen sind also die schon in den vorangehenden Tabellen Ib u. IIb (S. 184 u. 185) angeführten. Die dritte Reihe gibt die Summe dieser beiden Funktionen an und bezieht sich sonach auf das hypothetische, ohne Konstitutionsänderung gebildete und in Äthylalkohol gelöste Additionsprodukt $C_8H_{15}O_4Na$. Die vierte Horizontalreihe endlich enthält die tatsächlich beobachtete Molrefraktion resp. Moldispersion des gelösten Salzes, aus der entsprechenden, also hier bei I aus der verdünntesten Lösung ermittelt. Die hierzu benutzten Werte $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = N$ sind die schon in Tabelle IIIb, rechts (S. 185) verzeichneten, und zwar sind sie multipliziert mit dem Molgewicht P des hypothetischen Körpers $C_8H_{15}O_4Na = 198{,}2$. In ganz analoger Weise sind die Serien II bis IV eingerichtet.

Digitized by Google

Da die optischen Funktionen des Natriumäthylats und auch die des Salzes von der Konzentration der Lösungen, aus welchen diese Werte ermittelt wurden, nicht unabhängig sind, so ergeben sich für die vier „Summen" und auch für die vier „Beobachtungen" nicht ganz konstante, sondern etwas variable Werte. Man sieht aber auf den ersten Blick, daß diese durch den Einfluß der Konzentration hervorgebrachten Änderungen verschwindend klein sind gegenüber den in allen Fällen vorliegenden, sehr großen Unterschieden zwischen den summierten Molfunktionen der Komponenten des Salzes und den tatsächlich für das Salz der angenommenen, additiven Zusammensetzung beobachteten Werten. Namentlich ist wieder bei der sensitivsten Funktion, der Moldispersion für $H\gamma - H\alpha$, die Abweichung enorm, denn die beobachteten Werte sind in allen Fällen ungefähr zweieinhalbmal so groß als die summierten.

Da nun, wie vorher schon erwähnt, die Molfunktionen einer additiven Verbindung der Konstitution

$$\begin{array}{l} R\cdot CH\cdot CO_2R \\ R\cdot C\begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

nicht einmal die Summe der Molfunktionen des Acetessigesters und des Natriumäthylats erreichen könnten, sondern notwendig **kleiner** sein müßten[1]), während tatsächlich und ausnahmslos sehr viel **größere** Werte gefunden wurden, so ergibt sich hieraus mit voller Gewißheit, daß eben ein solches Additionsprodukt in Wirklichkeit gar nicht existiert.

Schlußwort.

Auf den vorstehenden Blättern haben wir die Bildung des Natracetessigesters zunächst unter der Voraussetzung untersucht, daß die Reaktion auch in alkoholischen Lösungen keine additive, sondern eine auf Wahlverwandtschaften beruhende substitutive ist, nämlich:

$$C_6H_{10}O_3 + C_2H_5ONa = C_6H_9ONa + C_2H_5OH$$

und wir haben unter der genannten Voraussetzung diese Salzbildung als einen Enolisationsvorgang erklärt.

Durch die analytische Bestimmung der Zusammensetzung $C_6H_9O_3Na$ für den festen Natracetessigester ist aber jene Vor-

[1]) Die optischen Zahlenwerte dieser hypothetischen gesättigten Additionsprodukte lassen sich, da jetzt auch die Atomfunktionen des Natriums bekannt sind, genau berechnen, doch unterlassen wir es, da diese Zahlen kein weiteres Interesse haben.

Digitized by Google

aussetzung für alkoholische Lösungen freilich noch nicht erwiesen, und ebensowenig durch die Tatsache, daß die dem Acetessigester entsprechenden Kamphokarbonsäureester auch in Benzol, Äther, Ligroin etc. lösliche Natriumestersalze liefern, welche die Elemente von Alkohol nicht enthalten, da sie eben aus den Lösungen der reinen Ester in Benzol etc. mittelst metallischem Natrium darstellbar sind. Denn es wäre, wie schon erwähnt, sehr möglich, daß die hypothetischen, um die Elemente von 1 Mol Alkohol reicheren Additionsprodukte das nämliche chemische Verhalten zeigen würden, wie die festen oder in Benzol etc. gelösten, alkoholfreien Substitutionsprodukte. Die Nichtexistenz solcher Additionsverbindungen ist aber durch die optischen Eigenschaften direkt bewiesen worden, und so fand denn die erste Annahme, daß auch in alkoholischen Lösungen dem Natracetessigester die Zusammensetzung C_6H_9ONa und nicht $C_8H_{13}O_4Na = C_6H_{10}O_3, C_2H_3ONa$ zukomme, mit allen ihren Konsequenzen eine experimentelle Bestätigung.

Auch für die Natriumesterate der Kamphokarbonsäure in alkoholischen Lösungen gilt alles hier für den Natracetessigester Gezeigte. Denn es läßt sich ganz in der nämlichen Weise auch für die Natriumverbindungen der Methyl-, Äthyl- und Amylester der Kamphokarbonsäure, gelöst in Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol, die Nichtexistenz von Additionsprodukten

$$RH, C_nH_{2n-1}ONa$$

zahlenmäßig nachweisen. Doch verzichten wir hier auf die Vorführung des weitläufigen Zahlenmaterials, welches sich nach der vorstehenden Anleitung und mit den in unserer ersten Abhandlung enthaltenen Beobachtungsdaten leicht zusammenstellen läßt.

Durch die in dieser und in der ersten Abhandlung mitgeteilten Untersuchungen ist demnach der Vorgang der Salzbildung in Lösungen bei Körpern vom Typus des Acetessigesters und seiner sekundären C-Alkylderivate vollständig festgestellt, und es ist gezeigt worden, daß in allen Fällen eine momentane und totale Enolisierung dieser als Pseudosäuren fungierenden, tautomerisierbaren Körper stattfindet. Damit ist eine Jahrzehnte alte Streitfrage, welche in ungezählten Arbeiten hervorragender Chemiker behandelt worden ist, zu einer endgültigen Entscheidung gebracht worden.

Heidelberg, im November 1904.

Digitized by Google

Die Gleichungen der Elektrodynamik für bewegte Medien, abgeleitet aus einer Erweiterung des Faradayschen Gesetzes.

Von
R. H. Weber.

Vor etwa einem Jahre habe ich gezeigt[1]), wie man aus zwei symmetrischen Hypothesen die *Maxwell*'schen Gleichungen im *Hertz*'schen Sinne, d. h. unter der Annahme, daß sich der Äther mit den Körpern bewegt, ableiten kann. Diese Grundhypothesen waren:

Es sei x, y, z ein Rechtssystem (Fig. 1).

1. Tritt im Punkte x, y, z durch eine zu x parallele Längeneinheit die Zahl n von elektrischen Kraftlinien (Linien der dielektrischen Polarisation εE), die parallel zu + z gerichtet sind, und in der Richtung + y wandern, in der Zeiteinheit hindurch, so ist hiermit zwangsweise ein Magnetfeld von der Richtung + x verbunden, das die Größe hat

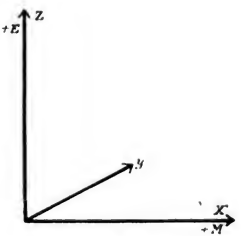


Fig. 1.

$$M = \frac{n}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit.

2. Desgleichen: Tritt in demselben Punkte in gleicher Richtung wandernd die Anzahl m von magnetischen Kraftlinien, die parallel mit + x gerichtet sind, durch eine zu z parallele Längeneinheit in der Zeiteinheit hindurch, so ist damit ein elektrisches Feld in der Richtung + z verbunden, von der Größe

$$E = \frac{m}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2.$$

[1]) Verhandlungen des Naturhist.-Medizinischen Vereins zu Heidelberg, N. F., VII. Bd., p. 623.

Digitized by Google

Hieraus folgen die *Maxwell*'schen Gleichungen, wenn man sich von dem Wandern der Kraftlinien das folgende Bild macht.

a) Wir sind berechtigt, anzunehmen, daß ein elektrischer Strom mit elektrischen Kraftlinien, die in seiner Umgebung gegen die Strombahn hin wandern und in ihr verschwinden, verbunden ist.

(Der Einwand hiergegen, wie es denn dann möglich sei, daß das Magnetfeld eines elektrischen Stromes hinter einem Metallschirm wahrnehmbar ist, während doch elektrische Kraftlinien den Leiter nicht durchsetzen, läßt sich leicht beseitigen. Die hinter dem Schirm auftretenden, wandernden elektrischen Kraftlinien, die vom Strome herrühren, werden kompensiert durch ruhende Kraftlinien einer induzierten Ladung im Schirm. Sie sind also elektrostatisch nicht wahrnehmbar, bewirken aber dennoch durch ihre Wanderung das Magnetfeld.)

Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, daß wir in Fig. 3 der zitierten Arbeit streng genommen auch die Fußpunkte der Kraftlinien sich gegeneinander verschiebend annehmen müssen. Nach welchem Punkte hin ist irrelevant.

b) Wenn die Anzahl von Kraftlinien, die eine geschlossene Kurve in einem Dielektrikum durchsetzen, sich zeitlich ändert, so denken wir uns diese Änderung durch Zu- oder Abströmen zustande kommend. Ein Verschwinden oder Entstehen der Kraftlinien an einem Orte im Dielektrikum ist nicht möglich. Diese Anschauung ist in dem Abschnitt „Verschiebungsströme" verwertet.

Unter 1. und 2. haben wir zwei Hypothesen aufgestellt, und zwar ist 2. nichts anderes, als eine Verallgemeinerung des *Faraday*'schen Gesetzes auf Isolatoren. Hypothese 1 ist als Analogon einfach danebengestellt. a und b sind willkürliche Definitionen, die nicht bindend, sondern nur als plausibel annehmbar sein können.

Wir stellen jetzt die Frage: Was liefern diese Annahmen für ein Resultat, wenn wir den Äther als ruhend annehmen?

Bezüglich des elektrischen und magnetischen Vektors, wie sie in unseren Grundhypothesen auftreten, muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß wir sie, wenn es sich um bewegte Körper handelt, in zwei gleichwertigen, aber voneinander verschiedenen Weisen definieren können. Es seien E_0, M_0 die Kräfte, die an dem betrachteten Punkte auf eine im Raume (ruhenden Äther)

Digitized by Google

ruhende Einheit der elektrischen resp. magnetischen Ladung wirken. Es seien ferner E, M die Kräfte, die auf eine mit der Materie bewegte Einheitsladung wirken. E und E_0 unterscheiden sich durch ein Glied voneinander, das infolge von Induktionswirkung durch die Bewegung den magnetischen Vektor enthält. Analog enthält $M - M_0$ den elektrischen Vektor. Welchen der beiden Werte wir als den ursprünglichen ansehen, liegt in unserem Ermessen. Je nach Wahl werden wir zu verschiedenen Resultaten geführt.

Im folgenden wollen wir von der Anwesenheit von Leitern absehen.

I.

Wir setzen zunächst E und M als die in den Hypothesen 1 und 2 maßgebenden Werte voraus und denken uns für den Moment den Äther als mitbewegt. Dann ergibt sich bezüglich einer im Körper festliegenden Fläche S und ihrer Randkurve s im Dielektrikum nach unseren früheren Ausführungen (l. c., S. 627):

$$c \int_s M_s^0 \, ds = \frac{d}{dt} \int_S \varepsilon E_n \, dS. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

$$-c \int_s E_s^0 \, ds = \frac{d}{dt} \int_S \mu M_n \, dS. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

Hierin sollen E und M die Werte der Felder bedeuten, die bei der tatsächlich vorhandenen Bewegung statthaben. Sie erzeugen durch den mitgeführt gedachten Äther unrichtige Felder E^0 und M^0.[1]) Um diese Fehler zu ermitteln, denken wir uns jetzt den Äther allein bewegt, in der Weise, wie er es bei der Mitführung durch den Körper tut.

Ist eine Bewegung nur nach y vorhanden und ein Feld M_x, so wird dadurch im Äther nach 1 ein elektrisches Feld induziert

$$E'_z = - \frac{\mu_0}{c} M_x u_y,$$

mit negativem Vorzeichen, da die relative Bewegung der Kraftlinien gegen den Äther $-u_y$ ist. Ist nun außerdem noch ein Feld M_y und eine Bewegung u_x vorhanden, so wird in gleicher Weise

$$E''_z = + \frac{\mu_0}{\varepsilon} M_y u_x.$$

[1]) Nicht zu verwechseln mit E_0 und M_0.

Digitized by Google

also insgesamt ein Feld

$$\overline{E}_z = \frac{\mu_0}{c}(u_x M_y - u_y M_x)$$

erzeugt. Daraus folgt für ein beliebig gerichtetes Feld M und eine beliebig gerichtete Geschwindigkeit u ein Feld

$$\overline{E} = \frac{\mu_0}{c}[uM], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5.$$

wenn die Klammer das Vektorprodukt andeutet. Die Polarisation dieses Feldes ist

$$\varepsilon_0 \overline{E} = \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{c}[uM] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

worin ε_0, μ_0 die Dielektrizitätskonstante und Permeabilität des Äthers bedeuten. Die durch die zeitliche Änderung dieser Polarisation verursachte dynamische Wirkung auf die Randkurve s ist es, die wir fälschlicherweise in Gleichung (3) mitberücksichtigt haben. Wir erhalten also links in Gleichung (3) den wahren Wert M, wenn wir von der Polarisation εE die Polarisation $\varepsilon_0 \overline{E}$ subtrahieren. Also wird

$$c \int_s M_s \, ds = \frac{d}{dt} \int_S (\varepsilon E_n - \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{c}[uM]_n) \, dS \quad . \quad . \quad . \quad A.$$

und analog folgt die entsprechende Gleichung aus (4):

$$-c \int_s E_s \, ds = \frac{d}{dt} \int_S (\mu M_n + \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{c}[uE]_n) \, dS \quad . \quad . \quad . \quad B.$$

II.

Es mögen jetzt andererseits die Vektoren E_0, M_0 für unsere Grundhypothesen 1 und 2 maßgebend sein. Die Dielektrizitätskonstante ε eines Mediums, wie wir sie experimentell bestimmen, denken wir uns additiv aus der des Äthers ε_0 und aus einem der Materie spezifischen Anteil $\varepsilon - \varepsilon_0$ bestehend. Es bietet sich unserer Betrachtung jetzt dadurch ein neues Moment, daß E_0, M_0 die Kraft auf eine im Äther ruhende Ladungseinheit bedeutet, während die Ladungen, die die Kraft erzeugen, der Erfahrung gemäß sich mit der Materie bewegen.

Wir schlagen zweckmäßig jetzt den umgekehrten Weg ein, indem wir zunächst den reinen Äther betrachten. Demgemäß müssen wir, wenn wir annehmen — und das entspricht am besten unseren Grundhypothesen —, daß die Induktionswirkungen für eine im jeweiligen Dielektrikum feste Fläche und deren Randkurve gelten, auch eine im Äther ruhende Fläche S_0 und

Digitized by Google

deren Randkurve s_0 betrachten. Die zeitliche Änderung einer Größe bezüglich dieser ruhenden Fläche sei $\frac{\partial}{\partial t}$, während die vollständige Änderung bezüglich einer bewegten Fläche mit $\frac{d}{dt}$ bezeichnet werden möge.

Denken wir uns also die Materie für den Moment nicht vorhanden, wohl aber die bewegten Ladungen, so gilt nach unseren früheren Ausführungen entsprechend der Gleichung (3):

$$c\int_{s_0} M^0_{0s}\,ds = \frac{\partial}{\partial t}\int_{S_0} \varepsilon_0 E_{0n}\,dS + \int_{S_0} \mathrm{div}(\varepsilon_0 E_0)\,u_n\,dS.$$

Das zweite Integral rechts tritt auf infolge der mit der Materie bewegten Ladungen. Es behält seinen Wert, auch wenn die bewegte Materie vorhanden ist, da die Polarisation $(\varepsilon - \varepsilon_0)\,E_0$, die die räumliche Dichte zu εE_0 ergänzen würde, der bewegten Materie zukommt, also von ihr nicht durchschnitten wird. Wir haben also durch dieses Integral die Mitführung der elektrischen Ladung definitiv erledigt, auch wenn wir nachher die Materie wieder einführen.

Bevor das geschieht, müssen wir eine Transformation auf eine mit der Materie bewegte Fläche S vornehmen, da es in der bewegten Materie nach unseren Anschauungen auf eine solche ankommt aus demselben Grunde, aus dem wir im Anfang von der Fläche S_0 ausgegangen sind.

Ist A ein beliebiger Vektor, und bewegt sich irgendeine Fläche S mit einer Geschwindigkeit w, so gilt die Transformationsgleichung:

$$\frac{d}{dt}\int_S A_n\,dS = \frac{\partial}{\partial t}\int_S A_n\,dS + \int_S \mathrm{div}\,A.w_n\,dS - \int_s [wA]_s\,ds.$$

Wenden wir das auf die rechte Seite unserer Gleichung an, so folgt:

$$c\int_s (M^0_{0s} - \frac{\varepsilon_0}{c}\,[uE_0]_s)\,ds = \frac{d}{dt}\int_S \varepsilon_0 E_{0n}\,dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

Denken wir uns nun andererseits die Materie allein vorhanden, so ergibt sich:

$$c\int_s M'_{0s}\,ds = \frac{d}{dt}\int_S (\varepsilon - \varepsilon_0) E_{0n}\,dS, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

und schließlich bleibt uns noch die relative Bewegung des Äthers gegen die Materie in Rechnung zu ziehen, was analog der Glei-

Digitized by Google

chung (6) und den anschließenden Betrachtungen geschieht. Ein Unterschied gegen Gleichung (6) liegt nur darin, daß wir dort den Äther sich durch seine eigene Polarisation bewegt denken mußten, während hier die Materie sich durch die Polarisation des Äthers bewegt.

Die Wanderung der Kraftlinien durch den Äther erzeugt nach 1, analog Gleichung (5), ein Feld:

$$\overline{E} = \frac{\mu_0}{c} [uM_0]$$

und in der Materie eine Polarisation:

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)\overline{E} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)\mu_0}{c} [uM_0]$$

und deren zeitliche Änderung, bezogen auf die Fläche S, liefert:

$$c \int_s M''_{0s}\, ds = \frac{d}{dt} \int_S \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)\mu_0}{c} [uM_0] dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

Die Addition der Gleichungen (7), (8) und (9) ergibt dann:

$$c \int_s (M_{0s} - \frac{\varepsilon_0}{c} [uE_0]) ds = \frac{d}{dt} \int_S (\varepsilon E_{0n} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)\mu_0}{c} [uM_0]) dS \quad . \quad C.$$

und analog folgt:

$$-c \int_s (E_{0s} + \frac{\mu_0}{c} [u M_0]) ds = \frac{d}{dt} \int_S (uM_{0n} - \frac{(\mu - \mu_0)\varepsilon_0}{c} [uE_0]) dS \quad . \quad D.$$

Die Gleichungen A und B sind die von *E. Cohn*[1]), C und D die von *Lorentz*[2]) aufgestellten Gleichungen der Elektrodynamik für bewegte Medien. Der prinzipielle Unterschied derselben liegt also darin, daß in beiden der elektrische und magnetische Vektor in verschiedener Weise definiert ist. Bei *Lorentz* ist es die Kraft auf die im Äther ruhende, bei *Cohn* die auf die mitgeführte Ladungseinheit, die induktiv wirksam ist. Ein weiterer Unterschied, der die formellen Abweichungen der beiden Gleichungssysteme bedingt, ist der folgende: Zur Ableitung der *Cohn*'schen Gleichungen (I.) mußten wir annehmen, die in den Grundannahmen 1. und 2. vorkommende Längeneinheit sei ein für allemal fest in der Materie. Zur Ableitung der *Lorentz*'schen Gleichungen mußten wir sie zunächst, solange es sich um den Äther handelte, im Äther fest annehmen. Ich verdanke meinem Freunde

[1]) *E. Cohn*, Arch. Néeol. (2). 5. *Lorentz-Jubelband*, p. 516. Ann. d. Phys. 7, p. 29, 1902.

[2]) *H. A. Lorentz*, Versuche einer Theorie u. s. w., p. 35. Encyklopädie der math. Wiss. 52. Heft 1, p. 203.

Digitized by Google

Dr. *Gans* in Tübingen, der in der folgenden Arbeit auf einem anderen Wege die Frage erörtert, die Anregung, diesen Unterschied nachzuweisen.

Heidelberg, im November 1904.

In der zitierten früheren Arbeit (Diese Verhandlungen, Band 7, p. 623) sind folgende Druckfehler zu korrigieren:

p. 623, Zeile 13 v. u. „elektromotorische" statt „elektromagnetische".

p. 626, Zeile 18 v. o. „Abstand r" statt „Abstand v".

Digitized by Google

Die Grundgleichungen der Elektrodynamik.

Von **R. Gans.**

Die folgenden Betrachtungen haben den Zweck, die Theorien der Elektrodynamik für bewegte Medien, ausgehend von einer einfachen Ableitung der *Maxwell*'schen Theorie für ruhende Körper, in ihren wesentlichen Unterschieden zu charakterisieren und auf Grund einfacher Annahmen plausibel zu machen.

Wir wollen nicht etwa einen strengen Beweis für die aufgestellten Gleichungen geben — denn den gibt es nicht —, sondern es handelt sich darum, die mathematische Formelsprache anschaulich zu interpretieren. Die meisten Physiker wünschen eine solche Interpretation unter Zuhülfenahme der Anschauung, und infolgedessen können diese Darstellungen eventuell einmal heuristischen Wert bekommen.

Außer der *Maxwell*'schen Theorie für ruhende Körper kommen die *Hertz*'sche, die *Lorentz*'sche[1]) und die *Cohn*'sche[2]) Theorie für bewegte Körper in Betracht. Die Annahme der *Hertz*'schen Theorie ist: Der Äther bewegt sich mit der Materie; während *Lorentz* und *Cohn* ruhenden Äther voraussetzen. Daß letztere beiden Forscher trotz derselben Annahme des ruhenden Äthers zu verschiedenen Grundgleichungen kommen konnten, wird das Folgende lehren.

Es handelt sich im folgenden um eine einfache Verallgemeinerung des *Biot-Savart*'schen Gesetzes, welche die erste *Maxwell*'sche Gleichung gibt; die zweite *Maxwell*'sche Gleichung habe ich einfach als Analogon daneben gestellt. Mein Freund Dr. *R. H. Weber* in Heidelberg hat in der vorhergehenden Arbeit aus einer Verallgemeinerung des *Faraday*'schen Induktionsgesetzes

[1]) *H. A. Lorentz*, Enc. d. math. Wissensch. V, 14, p. 145, 1904.
[2]) *E. Cohn*, Göttinger Nachr. 1901 u. Ann. d. Phys. 7, p. 29, 1902.

Digitized by Google

die zweite *Maxwell*'sche Gleichung abgeleitet und die erste als Analogon hingeschrieben.

Deshalb ergänzen sich diese beiden Aufsätze gewissermaßen; ich bin dem Naturhistorisch-Medizinischen Verein zu Heidelberg dankbar für die Gewährung der Bitte, auch diese Zeilen in die Spalten seiner „Verhandlungen" aufzunehmen.

§ 1. Die Maxwell'sche Theorie.

Wir wollen uns in jedem Volumelement der Materie Leitungselektronen und Polarisationselektronen vorstellen. Erstere haben keine Gleichgewichtslage, sie erfahren bei ihrer Bewegung Reibungskräfte, wodurch elektromagnetische Energie eingebüßt wird und in *Joule*'sche Wärme übergeht, letztere seien an eine Gleichgewichtslage gebunden; die quasielastische Kraft, welche die Elektronen in die Gleichgewichtslage zurückzubringen sucht, ist der Elongation aus der Gleichgewichtslage proportional. Sind keine elektrischen Kräfte vorhanden, so ist in jedem Volumelement eine gleiche Menge positiver wie negativer Elektrizität vorhanden.[1])

Wir gehen aus von dem *Biot-Savart*'schen Gesetz, auf einen geraden Draht angewandt, welches bei entsprechender Wahl der Einheiten das magnetische Feld H außerhalb des Drahtes ergibt:

$$H = \frac{i}{2\pi rc}$$

Hier bedeutet i die Stromstärke, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, r den Abstand von der Drahtachse. Die magnetische Feldstärke H ist die Kraft auf die magnetische Menge 1.

Integrieren wir über eine geschlossene Kurve, die den Draht umzingelt, so ergibt sich die Arbeit, welche die magnetischen Kräfte leisten, wenn der magnetische Einheitspol einmal den Strom umkreist:

$$\int_s \mathfrak{H}\, ds = \frac{i}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Die Stromstärke i ist die Stärke des Leitungsstroms J durch eine Fläche σ mit der Normalen n, die s zur Randkurve hat, d. h. es ist:

$$i = \int_s \mathfrak{J}_n\, d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.)$$

[1]) cf. z. B. *H. v. Helmholtz*, Vorlesungen, Bd. V, §§ 9—11, 1897; *P. Drude*, „Lehrbuch der Optik", hat mit Hülfe dieser Vorstellungsweise die Erscheinungen der Dispersion etc. in konsequenter Weise abgeleitet.

Digitized by Google

so daß:

$$c\int_s \mathfrak{H}\,d\mathfrak{s} = \int_\sigma \mathfrak{J}_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3.)$$

Durch Anwendung des *Stokes*'schen Satzes folgt:

$$c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = \mathfrak{J} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3'.)$$

(3) resp. (3') sollen für stationäre Zustände in ruhenden Medien allgemein gültig sein.

$\mathfrak{J}$ läßt sich noch anders ausdrücken, wenn wir berücksichtigen, daß i die Elektrizitätsmenge bedeutet, die in der Zeiteinheit durch σ hindurchgeht, also $\mathfrak{J}$ diejenige, welche in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit geht. Es seien von einer Elektronengattung der Leitungselektronen N in der Volumeinheit, jedes habe die Ladung e, so daß:

$$Ne = \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.)$$

die Dichte der dieser Gattung entsprechenden Ladung bedeutet.

Dann ist:

$$\mathfrak{J} = \Sigma\varrho\mathfrak{u} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5.)$$

der Gesamtstrom, wenn $\mathfrak{u}$ die Geschwindigkeit der Elektronen bedeutet. Setzt sich der Bewegung der Elektronen eine reibungsähnliche Kraft entgegen, so daß ihre Geschwindigkeit $\mathfrak{u}$ proportional der auf sie wirkenden Kraft $\mathfrak{f}$ ist, d. h.:

$$\mathfrak{u} = v\mathfrak{f} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6.)$$

(v Beweglichkeit), so ist, da:

$$\mathfrak{f} = e\mathfrak{E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7.)$$

($\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke, Kraft auf elektrische Menge 1)

$$\mathfrak{J} = \Sigma Ne^2v.\mathfrak{E} = \lambda\mathfrak{E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8.)$$
$$\lambda = \Sigma Ne^2v$$

wird elektrische Leitfähigkeit genannt. Die Summation erstreckt sich auf alle Elektronengattungen (positive und negative), für die e, N, v verschiedene Werte haben können.

(5) gestattet es, (3) in der Form zu schreiben:

$$c\int_s \mathfrak{H}\,d\mathfrak{s} = \int_\sigma \varrho\mathfrak{u}_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9.)$$

(9) ist die umfassendste Gleichung, in ihr ist, wie wir sehen werden, die *Maxwell*'sche, *Hertz*'sche, *Lorentz*'sche und *Cohn*'sche Theorie enthalten.

Zunächst wollen wir im Rahmen der eigentlichen *Maxwell*'schen Theorie bleiben und (9) auf nicht-stationäre Zustände anwenden.

Digitized by Google

Sind auch Polarisationselektronen vorhanden, so sind diese im stationären Zustande infolge der Feldstärke $\mathfrak{E}$ aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben, aber da sie sich nicht bewegen, tragen sie zu der rechten Seite von (9), dem sogenannten Strom durch σ, nichts bei; dies wird für nicht-stationäre Zustände anders.

Wächst die elektrische Feldstärke um $d\mathfrak{E}$, also die Kraft auf ein Elektron, um $d\mathfrak{f} = e\,d\mathfrak{E}$, so wird die Elongation des Elektrons aus der Gleichgewichtslage um $d\mathfrak{l}$ größer, es ist also:

$$\int \rho\, u_n\, d\sigma = \int \Sigma e N \frac{d\mathfrak{l}_n}{dt} d\sigma.$$

Nun soll die Elongation aber der Kraft proportional sein, also:

$$d\mathfrak{l} = \varkappa e\, d\mathfrak{E}.$$

Daraus folgt, wenn wir über alle Elektronengattungen summieren:

$$\int \rho u_n\, d\sigma = \int \Sigma e^2 N \varkappa \frac{\partial \mathfrak{E}_n}{\partial t}\, d\sigma.$$

Die Konstante $\Sigma e^2 N \varkappa = \varepsilon$ heißt Dielektrizitätskonstante; für den freien Äther setzen wir sie gleich ε_0. Abweichend von *Lorentz* nehmen wir auch im Äther Elektronen an; für uns ist der freie Äther nicht wesentlich von irgendeinem anderen Dielektrikum unterschieden.

Es ist also:

$$\int \rho u_n d\sigma = \int \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{E}_n}{\partial t}\, d\sigma$$

und da ε von der Zeit unabhängig ist, folgt aus (9):

$$c \int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{s} = \frac{\partial}{\partial t} \int \varepsilon \mathfrak{E}_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10.)$$

oder mit Anwendung des *Stokes*'schen Satzes:

$$c\, \mathrm{rot}\, \mathfrak{H} = \frac{\partial \varepsilon \mathfrak{E}}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10'.)$$

Sind gleichzeitig Polarisationselektronen und Leitungselektronen vorhanden, so kommt als ein Bestandteil von $\int \rho u_n d\sigma$ noch $\int \mathfrak{J}_n d\sigma$ hinzu (cf. [5]), und wir haben:

$$c \int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{s} = \frac{\partial}{\partial t} \int \varepsilon \mathfrak{E}_n d\sigma + \int \mathfrak{J}_n d\sigma \quad . \quad . \quad (11.)$$

oder:

$$c\, \mathrm{rot}\, \mathfrak{H} = \frac{\partial \varepsilon \mathfrak{E}}{\partial t} + \mathfrak{J} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11'.)$$

$$\text{wo } \mathfrak{J} = \lambda \mathfrak{E}.$$

Digitized by Google

Dies ist die erste *Maxwell*'sche Gleichung, sie hat für ruhende Medien Allgemeingültigkeit.

Die zweite *Maxwell*'sche Gleichung erhalten wir, wenn wir der Gleichung (9) folgende, ganz analoge an die Seite stellen:

$$-c\int \mathfrak{E}\,d\mathfrak{s} = \int \rho_m u_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12.)$$

In Worten: Die Arbeit, welche die elektrischen Kräfte leisten, wenn man die elektrische Menge 1 um s herumführt, ist gleich der negativ genommenen magnetischen Menge, die in der Zeiteinheit durch σ hindurchgeht.

$\rho_m = N_m m$ bedeutet hier die Dichte des Magnetismus, u die Geschwindigkeit der Magnetonen, m ist die magnetische Menge eines Magnetons, N_m die Anzahl Magnetonen in der Volumeinheit.

Es gibt keine frei beweglichen Magnetonen, sondern nur Polarisationsmagnetonen, und es ist:

$$\Sigma m^2 N_m \alpha_m = \mu$$

die Permeabilität; sie ist für das Vakuum gleich μ_0.

In ganz analoger Weise wie oben ergibt sich aus (12):

$$-c\int \mathfrak{E}\,d\mathfrak{s} = \frac{\partial}{\partial t}\int \mu \mathfrak{H}_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13.)$$

oder

$$-c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = \frac{\partial \mu \mathfrak{H}}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13'.)$$

Im folgenden werden wir über diese zweite *Maxwell*'sche Gleichung und ihre Verallgemeinerungen kein Wort mehr verlieren, da genau dasselbe wie für die erste Gleichung gilt, wenn wir elektrische, magnetische Feldstärke, Elektronen, Dielektrizitätskonstante resp. mit magnetischer, elektrischer Feldstärke, Magnetonen, Permeabilität vertauschen und den Vorzeichenwechsel beachten.

§ 2. Die Hertz'sche Theorie.

In der *Hertz*'schen Theorie wird angenommen, daß der Äther sich mit der Materie bewegt, an deren Teilen er festhaftet. Wählen wir also für die Fläche σ mit der Randkurve s eine substantielle (d. h. eine in der Materie festliegende) Fläche resp. Kurve, so bedeutet u in (9) die Geschwindigkeit der Elektronen relativ zur Materie, in der sämtliche Elektronen, auch die des Äthers, sich mitbewegen, und es gilt genau so, wie oben:

$$c\int \mathfrak{H}\,d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int \varepsilon \mathfrak{E}_n\,d\sigma + \int \mathfrak{J}_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad (14.)$$

$$-c\int \mathfrak{E}\,d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int \mu \mathfrak{H}_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15.)$$

Digitized by Google

Hier kommen die Geschwindigkeiten der Elektronen relativ zur Materie in Betracht, also mußten die $\frac{d}{dt}$ gewählt werden, welche die vollständigen zeitlichen Änderungen in einem Materieteilchen bedeuten.

Im mitbewegten System tritt also bei mitbewegtem Äther keine Veränderung gegen die *Maxwell*'schen Gleichungen ein.

Die *Hertz*'schen Gleichungen (14) und (15) für bewegte Medien schreiben sich mit Hülfe der Gleichung für einen beliebigen Vektor $\mathfrak{A}$:

$$\frac{d}{dt}\int \mathfrak{A}_n \, d\sigma = \int \left\{ \frac{\partial \mathfrak{A}_n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{w}_n - \operatorname{rot}_n [\mathfrak{w}, \mathfrak{A}] \right\} d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A.)$$

wo $\mathfrak{w}$ die Körpergeschwindigkeit bedeutet:

$$c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}, \varepsilon \mathfrak{E} \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon \mathfrak{E} + \operatorname{div} \varepsilon \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{w} + \lambda \mathfrak{E} \quad . \quad . \quad . \quad (14'.)$$

$$- c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}, \mu \mathfrak{H} \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \mu \mathfrak{H} + \operatorname{div} \mu \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{w} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15'.)$$

§ 3. Die Lorentz'sche Theorie.

Nach *Lorentz*' Annahme ruht der Äther, d. h. die Polarisationselektronen des Äthers nehmen nicht an der Bewegung der Materie teil.

Bezeichnen wir die elektrische resp. magnetische Feldstärke im Äther mit $\mathfrak{E}_0$ resp. $\mathfrak{H}_0$ und wählen in (9) für σ resp. s im Äther ruhende σ_0 resp. s_0, so wird aus $\int_{\sigma_0} \rho u_n d\sigma$, soweit wir nur die Ätherelektronen betrachten:

$$\int_{\sigma_0} \Sigma e N \frac{dl_n}{dt} \, d\sigma.$$

Da aber

$$dl = \alpha e \, d\mathfrak{E}_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16.)$$

ist, haben wir:

$$\int_{\sigma_0} \Sigma e^2 N \alpha \frac{\partial \mathfrak{E}_{0n}}{\partial t} \, d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17.)$$

Nun ist aber für den Äther:

$$\Sigma e^2 N \alpha = \varepsilon_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18.)$$

während für die Materie:

$$\Sigma e^2 N \alpha = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19.)$$

ist, d. h. wir schreiben einen Beitrag (ε_0) zur Dielektrizitätskonstante dem reinen Äther, den anderen ($\varepsilon - \varepsilon_0$) der Materie zu.

Digitized by Google

Infolge (18) wird aus (17):

$$\int_{\sigma_0} \varepsilon_0 \frac{\partial \mathfrak{E}_{0n}}{\partial t} d\sigma.$$

Dazu kommt noch die infolge der bewegten Materie (Elektronen) durch σ_0 hindurchtretende Strömung, die wir jetzt allein durch

$$\int_{\sigma_0} \rho u_n \, d\sigma$$

bezeichnen wollen. Dann wird aus (9):

$$c \int_{s_0} \mathfrak{H}_0 ds = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\sigma_0} \varepsilon_0 \mathfrak{E}_{0n} d\sigma + \int_{\sigma_0} \rho u_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19.)$$

Ebenso folgt infolge des Stroms der Polarisationsmagnetonen des Äthers aus (12):

$$- c \int_{s_0} \mathfrak{E}_0 ds = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\sigma_0} \mu_0 \mathfrak{H}_{0n} d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20.)$$

u bedeutet die Geschwindigkeit der Elektronen relativ zum Äther. Magnetonen existieren bei *Lorentz* nicht, abgesehen von den Äthermagnetonen, sie werden durch Magnetisierungselektronen ersetzt, die wir uns als rotierende Elektronen, entsprechend den *Ampère*schen Molekularströmen vorzustellen haben.

Als Differentialgleichungen schreiben sich (19) und (20):

$$c \text{ rot } \mathfrak{H}_0 = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathfrak{E}_0}{\partial t} + \rho u \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19'.)$$

$$- c \text{ rot } \mathfrak{E}_0 = \mu_0 \frac{\partial \mathfrak{H}_0}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20'.)$$

Bewegt sich ein Elektron mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$, so ist die Kraft auf die Elektrizitätsmenge 1 nicht mehr $\mathfrak{E}_0$, sondern $\mathfrak{E}_0 + \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{H}_0\right]$, es kommt noch eine magnetische Kraft hinzu, ebenso kommt zu $\mathfrak{H}_0$ noch $-\left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{E}_0\right]$ hinzu, so daß wir haben:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mu_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}, \mathfrak{H}_0\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21.)$$

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 - \varepsilon_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}, \mathfrak{E}_0\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22.)$$

Mit Hülfe der Gleichung (A) in § 2 können wir (19) auf ein mit der Materie (Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$) bewegtes Koordinatensystem beziehen, dann wird:

$$c \int_s \left\{\mathfrak{H}_0 - \varepsilon_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}, \mathfrak{E}_0\right]\right\} ds = \frac{d}{dt} \int_\sigma \varepsilon_0 \mathfrak{E}_{0n} d\sigma + \int_\sigma \rho v_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad (23.)$$

Digitized by Google

wo $\mathfrak{v} = \mathfrak{u} - \mathfrak{w}$ die Relativgeschwindigkeit der Materie-Elektronen gegen die in der Materie festliegende Fläche σ bedeutet. Das letzte Integral rechts setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen, nämlich:

$$\int \mathfrak{J}_n d\sigma = \int \lambda \mathfrak{E}_n d\sigma$$

entsprechend den Leitungselektronen und ferner entsprechend den Polarisationselektronen der Materie aus:

$$\int \Sigma e N \frac{d\mathfrak{l}_n}{dt} d\sigma = \int \Sigma e^2 N \alpha \frac{d\mathfrak{E}_n}{dt} d\sigma,$$

da wegen (21):

$$d\mathfrak{l} = \alpha e d\mathfrak{E}.$$

Nun ist aber wegen (19) in der Materie dieser Ausdruck:

$$\frac{d}{dt} \int_\sigma (\varepsilon - \varepsilon_0) \mathfrak{E}_n d\sigma,$$

so daß aus (23) mit Hülfe von (22) wird:

$$c \int_s \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int_\sigma \varepsilon_0 \mathfrak{E}_{n_0} d\sigma + \frac{d}{dt} \int_\sigma (\varepsilon - \varepsilon_0) \mathfrak{E}_n d\sigma + \int_\sigma \mathfrak{J}_n d\sigma \quad . \quad . \quad (24.)$$

Setzen wir:

$$\varepsilon_0 \mathfrak{E}_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0) \mathfrak{E} = \mathfrak{D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25.)$$

und nennen $\mathfrak{D}$ die elektrische Erregung, so ist

$$c \int_s \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n d\sigma + \int \mathfrak{J}_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad (26.)$$

die für die ponderable Materie gültige Gleichung. Hier bedeuten die $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ Mittelwerte der tatsächlich in den einzelnen Punkten vorhandenen Felder.

Ebenso gilt:

$$-c \int_s \mathfrak{E} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{B}_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27.)$$

wo $\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H}_0$ die magnetische Erregung bildet. (Wir beschränken uns auf den Fall $\mu = \mu_0$.)

Für den Äther gilt exakt (ohne auf Mittelwerte übergehen zu müssen) Gleichung (19') und (20').

Das Wesentlichste der *Lorentz*'schen Theorie ist, daß *Lorentz* (9) verallgemeinert, indem er vom Äther ausgeht. Er wählt deshalb die Feldstärken im Äther $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ als das Ursprüngliche, daraus ergibt sich $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ für die Materie und infolgedessen folgt für die Erregung $\mathfrak{D}$ nach Gleichung (25). Man hat in Rechnung zu ziehen die Strömung durch eine im Äther ruhende Fläche.

Digitized by Google

§ 4. Die Cohn'sche Theorie.

Im Gegensatz hierzu geht *Cohn*, der auch ruhenden Äther annimmt, von den wirklich vorhandenen Kräften in der bewegten Materie $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ aus; dann folgt für die Kraft auf die im Äther ruhende Elektrizitätsmenge 1, die sich also gegen die Materie mit der Geschwindigkeit $-\mathfrak{w}$ bewegt:

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E} - \mu_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}\mathfrak{H}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28.)$$

$$\mathfrak{H}_0 = \mathfrak{H} + \varepsilon_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}\mathfrak{E}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29.)$$

entsprechend (21) und (22) bei *Lorentz*.

Cohn wendet (9) an auf eine mit der Materie bewegte Fläche σ, auch im Gegensatz zu *Lorentz*, der (9) auf eine im Äther ruhende Fläche anwandte.

$\int \rho \mathfrak{v}_n d\sigma$ ist also zu bilden, wo $\mathfrak{v}$ die Relativgeschwindigkeit der Elektronen gegen die Materie bedeutet. Es setzt sich zusammen aus:

$\int_\sigma \Sigma e^2 N\alpha \frac{d\mathfrak{E}_n}{dt} d\sigma$ für die Materie, wo $\Sigma e^2 N\alpha = \varepsilon - \varepsilon_0$ ist,

$\int_\sigma \Sigma e^2 N\alpha \frac{d\mathfrak{E}_{0n}}{dt} d\sigma$ für den Äther, wo $\Sigma e^2 N\alpha = \varepsilon_0$ ist

und $$\int \mathfrak{J}_n d\sigma = \int \lambda \mathfrak{E}_n d\sigma.$$

Also folgt für eine substantielle Fläche σ:

$$c \int_s \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int_\sigma \mathfrak{D}_n d\sigma + \int_\sigma \mathfrak{J}_n d\sigma. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30.)$$

ebenso:

$$-c \int_s \mathfrak{E} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int_\sigma \mathfrak{B}_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31.)$$

wo:

$$\mathfrak{D} = \varepsilon_0 \mathfrak{E}_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\mathfrak{E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32.)$$

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H}_0 + (\mu - \mu_0)\mathfrak{H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33.)$$

entsprechend (25) ist.

§ 5. Gegenüberstellung der Theorien.

Bei *Hertz*, *Lorentz* und *Cohn* folgt für ponderable Materie aus (9):

$$c \int_s \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int_\sigma \mathfrak{D}_n d\sigma + \int_\sigma \mathfrak{J}_n d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34.)$$

wo σ substantiell ist.

Digitized by Google

Entsprechend der Annahme bewegten Äthers ist bei *Hertz*:

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E} \qquad \textit{(Hertz)}$$

Entsprechend der Annahme ruhenden Äthers ist bei *Lorentz* und *Cohn*:

$$\mathfrak{D} = \varepsilon_0 \mathfrak{E}_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\mathfrak{E} \qquad \textit{(Lorentz und Cohn)}$$

wo $\mathfrak{E}_0$ und ε_0 dem Äther, $\mathfrak{E}$ und $(\varepsilon_0 - \varepsilon_0)$ der Materie angehören.

Da bei *Lorentz* die Feldstärken in dem Äther das Ursprüngliche sind, so berechnet er daraus:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mu_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{H}_0\right]$$

(Lorentz)

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 - \varepsilon_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{E}_0\right]$$

während *Cohn* umgekehrt, von den Feldstärken in der Materie ausgehend, die im Äther berechnet:

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E} - \mu_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{H}\right]$$

(Cohn)

$$\mathfrak{H}_0 = \mathfrak{H} + \varepsilon_0 \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{E}\right]$$

Die *Hertz*'schen Gleichungen müssen wir verwerfen, da sie die Erscheinungen bei bewegter Materie nicht vollständig darstellen. Nach *Lorentz* und *Cohn* ruht der Äther; zwischen den beiden Theorien dieser beiden Forscher besteht folgender wesentliche Unterschied:

Da *Lorentz* von den Feldstärken im Äther ausgeht, werden für ihn die elektromagnetischen Erscheinungen im Äther nur modifiziert durch die bewegte Materie, insofern sie Elektronen enthält, insofern also $\varepsilon > \varepsilon_0$ ist; für Luft ist $\varepsilon = \varepsilon_0$, bewegte Luft ist also bei *Lorentz* so gut wie nicht vorhanden, die Erscheinungen in derselben spielen sich so ab, als ob dort reiner Äther wäre. Nach *Cohn* jedoch gehen wir von den Feldstärken im bewegten Medium aus, und der Äther hat gegen dieses die Geschwindigkeit $-\mathfrak{w}$, da der Äther aber immer Elektronen enthält, auf welche die modifizierten Kräfte $\mathfrak{E}_0$ wirken, so ist bewegte Luft $(\varepsilon = \varepsilon_0)$ nach *Cohn* vom reinen Äther (der keine Geschwindigkeit hat) wesentlich verschieden. Bei *Cohn* gelten, im Gegensatz zu *Lorentz*, in einem bewegten Medium von der Diel.-Konst. $\varepsilon = \varepsilon_0$ nicht die Gleichungen des reinen Äthers.

Digitized by Google

Das *Doppler*'sche Phänomen, die Aberration, der *Fresnel*'sche Mitführungs-Koeffizient ergeben sich nach *Lorentz* und *Cohn*.

Ohne Hinzunahme neuer Hypothesen erklären sich nach *Cohn* ferner der *Michelson-Morley*'sche Interferenzversuch, der Versuch von *Trouton* und *Noble* (Drehmoment auf einen Kondensator), die Doppelbrechungsversuche von Lord *Rayleigh*; nach *Lorentz* erklären sie sich durch die Annahme von Dimensionsänderungen fester Körper infolge der Erdbewegung, die wiederum durch Identifizierung der elastischen Kräfte in festen Körpern mit elektrischen Kräften plausibel gemacht werden.

§ 6. Die Elektrizitätsmenge und die Energie.

Wenden wir (11) auf eine isolierende geschlossene Fläche an, so folgt, daß $\int \varepsilon \mathfrak{E}_n d\sigma = \int \operatorname{div} \varepsilon \mathfrak{E} \cdot dS$ (dS Raumelement) zeitlich konstant ist. Wir nennen diese Konstante die eingeschlossene Elektrizitätsmenge e, und es folgt für die elektrische Dichte ρ:

$$\operatorname{div} \varepsilon \mathfrak{E} = \rho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35.)$$

Ebenso ergibt sich nach *Hertz*, *Lorentz* und *Cohn* aus (34):

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = \rho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36.)$$

Aus der im freien Äther ohne ponderable Materie ($\varepsilon = \varepsilon_0$) gültigen *Lorentz*'schen Gleichung (19) folgt für eine geschlossene Fläche die sogenannte Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \operatorname{div} \varepsilon_0 \mathfrak{E}_0 dS + \int \rho u_n d\sigma = 0,$$

aus der:

$$\operatorname{div} \varepsilon_0 \mathfrak{E}_0 = \rho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37.)$$

folgt.

Die Formeln für die Dichten ergeben sich also als Integrale der oben abgeleiteten Hauptgleichungen.

Multipliziert man die erste *Maxwell*'sche Gleichung skalar mit $\mathfrak{E}$, die zweite mit $\mathfrak{H}$, addiert und integriert über den unendlichen Raum S, so folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon \mathfrak{E}^2 + \mu \mathfrak{H}^2 \right\} dS + \int \mathfrak{J} \mathfrak{E} dS = 0.$$

Der zweite Term ist wegen (5) gleich $\int \rho u \mathfrak{E} \cdot dS$, und dieses gleich $\Sigma e \mathfrak{E} \cdot u$ und dieses nach (7) $= \Sigma \mathfrak{j} \cdot u$, d. h. die in der Zeiteinheit gegen die Reibungskräfte, welchen die Leitungselektronen

Digitized by Google

ausgesetzt sind, geleistete Arbeit (*Joule*'sche Wärme). Es folgt, daß:

$$W = \frac{1}{2} \int \left\{ \varepsilon \mathfrak{E}^2 + \mu \mathfrak{H}^2 \right\} dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38.)$$

die elektromagnetische Energie ist.

Für bewegte Medien erhält man auf ähnliche Weise ein Integral der Form:

$$\frac{dW}{dt} + \int \mathfrak{f} . \mathfrak{w} . dS + \int \mathfrak{J} . \mathfrak{E} . dS = 0,$$

wo $\mathfrak{f}$ Funktion der Feldstärken ist; wir nennen $\mathfrak{f}$ die Kraft auf die Volumeinheit, welche bei Bewegungen Arbeit leistet.

Bei *Hertz* ist:

$$W = \frac{1}{2} \int \left\{ \varepsilon \mathfrak{E}^2 + \mu \mathfrak{H}^2 \right\} dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39.)$$

bei *Lorentz*:

$$W = \frac{1}{2} \int \left\{ \mathfrak{E}_0^2 + \mathfrak{H}_0^2 \right\} dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40.)$$

bei *Cohn*:

$$W = \int \left\{ \frac{1}{2} (\mathfrak{E}\mathfrak{D} + \mathfrak{H}\mathfrak{B}) + \frac{\mathfrak{w}}{c} [\mathfrak{E}\mathfrak{H}] \right\} dS \quad . \quad . \quad . \quad (41.)$$

Die Formeln für die Energie ergeben sich also auch als Integrale der oben abgeleiteten Hauptgleichungen.

Tübingen, Physikalisches Institut, 17. Oktober 1904.

Digitized by Google

Die Urheimat des Menschengeschlechts.

Von
Dr. Ludwig Wilser.

Die Frage nach der Urheimat unseres Geschlechts, nach dem Lande, wo — ganz langsam selbstverständlich und allmählich — die Fortentwicklung des Vormenschen (Proanthropus) zum Urmenschen (Homo primigenius) stattgefunden hat, ist eine rein naturwissenschaftliche, denn von jener unendlich weit zurückliegenden Übergangszeit fehlt jede Überlieferung, geben weder Erzeugnisse der Menschenhand noch die ältesten Sprachwurzeln Kunde, ja sie gehört, da doch der Mensch die Krone der Schöpfung bildet, zu den vornehmsten Aufgaben des Naturforschers. Für die Wissenschaft vom Menschen, die Anthropologie, ist sie von grundlegender Bedeutung: wie es eine wahrhaft wissenschaftliche Völkerkunde nicht geben konnte, solange man das Verbreitungszentrum der höchstentwickelten Menschenrasse, die unsere heutige Kultur geschaffen hat, am verkehrten Ende suchte, so muß auch die Rassenlehre, Reihenfolge und der Zusammenhang der ausgestorbenen, Abstammung, Verwandtschaft und Ausbreitung der lebenden Rassen für jeden ein Buch mit sieben Siegeln bleiben, der in bezug auf die Grundfrage im Dunkeln tappt, der von falschen Voraussetzungen über Ursprung und Herkunft unserer ältesten Vorfahren ausgeht.

Es gibt nur eine Wahrheit, eine zusammenhängende, unteilbare Wissenschaft; daher ist die Frage nach der Urheimat des Menschen nicht zu trennen von der nach dem Ursprung des Lebens und der Art seiner Ausbreitung über den Erdball. Aus dem gleichen Urquell haben sich nacheinander Wellen niederster, dann höherer, zuletzt der höchsten Lebewesen ergossen. Wer die Urzeugung (Archigonia, Generatio spontanea), den Aufbau lebendigen Urschleims (Protoplasma) aus den unbelebten Grund-

Digitized by Google

stoffen (Elementen), leugnet, verwirft damit die ganze Entwicklungslehre, wer sie auf anderen Weltkörpern sucht, verlegt nur den Schauplatz, wer an ein dereinstiges Erlöschen alles Lebens glaubt, muß folgerichtig auch einen Anfang desselben voraussetzen. In ungeheurer Menge findet man in manchen Meeren — das Rote wie das Gelbe hat davon seinen Namen — die niedersten, von *Häckel* Moneren genannten Lebewesen; wären sie nur im Jugendalter der Erde, unter gewissen, niemals wiederkehrenden Bedingungen entstanden, so müßten wir annehmen, daß erstens während unermeßlicher Zeiträume ihre Entwicklung keinerlei Fortschritte gemacht, daß zweitens ihre Vermehrung stets die Vertilgung durch höherstehende Geschöpfe, denen sie zur Nahrung dienen, übertroffen habe. Es ist darum wahrscheinlich, daß eine Urzeugung, wenn die nötigen Umstände zusammentreffen, auch heute noch stattfindet, während eine Weiterentwicklung durch den Kampf ums Dasein ausgeschlossen ist. Den *Harvey*'schen Satz „omne vivum ex ovo" hat man später zu „omne vivum ex aeternitate e cellula" oder „omnis cellula e cellula" erweitert; die heutige Erkenntnis lehrt „omnis cellula e vivo" und „primum vivum e materia aeterna".

Daß das Leben erst nach dem Flüssigwerden des Wassers entstehen konnte, daß die Abkühlung der Erde nicht auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig erfolgt, sondern von den Polen nach dem Gleicher zu fortschreitet, bedarf keiner Erörterung; es ist nur die Frage, ob wir, den zuerst erkalteten Stellen der Erdrinde entsprechend, auch zwei verschiedene Schöpfungsherde anzunehmen haben. An Stimmen zugunsten einer solchen Auffassung hat es nicht gefehlt. Auf die ältesten Schriften der Inder, die den Anfang des Lebens und die Heimat der ersten Menschen an den Nordpol verlegten, sowie auf geologische Verhältnisse sich berufend, hat schon vor 60 Jahren der schwedische Graf *Björnstjerna*[1]) behauptet, daß die „Polarregionen eher bewohnt gewesen sein müssen als alle näher am Äquator gelegenen Gegenden". In besonderer Nutzanwendung auf den Menschen suchte er, da beide Polarländer „gleich früh" sich geeignet hätten, „den Menschen aufzunehmen", den Ursprung der weißen Rasse am Nordpol, den der schwarzen am Südpol. In diesen handgreiflichen Irrtum ist der ungenannte Verfasser eines vor wenigen Jahren

[1]) Die Theogonie, Philosophie und Kosmogenie der Hindus, Stockholm 1843.

Digitized by Google

erschienenen Schriftchens[1]) über „Zweipoliges Erdenleben" nicht verfallen, aber auch er nimmt einen doppelten Ursprung der Lebensentwicklung an, die beide Male im Menschen, der Krönung des Gebäudes, gipfelt.

Am Gleicher sollen die ältesten Wellen der Urmenschen, die schwarzen Rassen, zusammengetroffen sein, vom Süden her die Neger, vom Norden die Dravidas und ihre Verwandten, gerade wie der afrikanische Elefant der Südpolfauna, der indische der Nordpolfauna angehöre. Dem können auch solche Forscher, die eine zweipolige Entwicklung für möglich halten, nicht beistimmen, da einander so ähnliche, im ganzen Bau bis auf unwesentliche Einzelheiten übereinstimmende Geschöpfe, wie Neger und Nigritier, afrikanischer und asiatischer Elefant, unbedingt auch blutsverwandt, Zweige des gleichen Stammbaums sein müssen. In zwei vollständig getrennten Schöpfungsherden, unter ungleichen äußeren Bedingungen, würde die Entwicklung verschiedene Bahnen eingeschlagen, könnte sie unmöglich die gleiche Höhe erreicht haben. Beim Zusammentreffen der beiderseitigen Pflanzen- und Tierwelt, nach Überschreitung der trennenden Schranken, würde ein heißer Kampf ums Dasein entbrannt sein, der die eine, weniger widerstandsfähige und lebenskräftige, ausgetilgt oder doch wenigstens zurückgedrängt haben müßte.

Es sind aber keine Tatsachen bekannt, es gibt weder Tiere noch Pflanzen, die zur Annahme einer doppelten Schöpfung nötigen. Im Gegenteil sprechen alle Erfahrungen der Tier- und Pflanzengeographie, wie auch die Verteilung der Menschenrassen, für eine einheitliche Entwicklung, für ein einziges Verbreitungszentrum. Alle Arten und Abarten weisen auf gemeinsame Stammväter zurück und lassen sich zur Genüge durch Anpassung an verschiedene Lebensbedingungen, durch Sonderentwicklung infolge räumlicher Trennung erklären. Der Grund, warum eine, an sich ja denkbare, antarktische Entwicklung in Wirklichkeit nicht stattgefunden hat, liegt meines Erachtens darin, daß nach den Ergebnissen der Kundfahrten am Nordpol ein tiefes Meeresbecken sich befindet, während allem Anschein nach der Südpol auf Land fällt; denn darin sind wir wohl alle einig, daß ohne Wasser die Entstehung des Lebens unmöglich ist. Bekanntlich

[1]) Von O. F. F. A., Piersons Verlag, Leipzig und Dresden. — Von mir in der Naturwiss. Wochenschr., N. F., I. 23, 1902, beurteilt.

Digitized by Google

haben die Mannschaften der deutschen, schwedischen und englischen Schiffe, die in den letzten Jahren unerschrocken gegen den Südpol vorgedrungen sind, auf dem dortigen Festland Spuren höherer Pflanzen und Tiere, angeblich auch von Säugetieren, vielleicht sogar vom Menschen gefunden. Eine wissenschaftliche Untersuchung der mitgebrachten Versteinerungen und Knochen wird zu zeigen haben, welchen Arten[1]) sie angehören. Daß auch im Süden, wie z. B. auf Grönland im Norden, vorzeiten unter einem milderen Himmel ein reicheres Leben geblüht hat, ist ja nichts Auffallendes, auch frühere Landbrücken, so vielleicht von der Südspitze Amerikas über die Süd-Shetlands nach Grahamland, fallen in den Bereich der Möglichkeit; vermutlich werden sich aber doch die Überbleibsel höherer Tiere als solche von Vögeln, Seehunden u. dgl. herausstellen, die auf dem Luft- und Wasserwege das Südpolarland erreichen konnten.

Schon vor 35 Jahren[2]) suchte der Phytopaläontologe *Unger* die unbestreitbare Tatsache, daß viele der jetzt in Nordamerika lebenden Pflanzenarten von europäischen Tertiärpflanzen abstammen, dadurch zu erklären, daß in vorgeschichtlicher Zeit von unserm Weltteil aus, „wie von einem Mittelpunkt nach allen Richtungen und so auch nach der Neuen Welt", Wanderungen stattgefunden hätten. Neuerdings ist *Drummond*[3]) in „Nature" für die entgegengesetzte Ansicht eingetreten, daß nämlich „der Ursprung der Europa, Asien und Amerika gemeinsamen Formen etwa in Kanada zu suchen sei". Diese widerstreitenden Meinungen lassen sich leicht versöhnen, eine solche Verbreitung über die drei nördlichen Weltteile findet ihre einfache Erklärung, wenn wir mit *Kriz*[4]) „die zirkumpolaren Länder als ihre Wiege, als das Ausstrahlungsgebiet annehmen", von wo aus Nordamerika, das ja mit Grönland am nächsten ans Polargebiet heranreicht, sogar am frühesten zu erreichen war. Als Beispiel aus der Tier-

[1]) In dem schwedischen Sammelwerk „Antarctic", deutsch von *Braun*, Berlin 1904, hat *Gunnar Andersson* die Pflanzen des „sechsten" Weltteils, der noch im Tertiär reichen Pflanzenwuchs hatte, als nächste Verwandte südamerikanischer Arten bestimmt. Pflanzen brauchen zu ihrer Verbreitung nicht immer den Landweg.

[2]) Geologie der europäischen Waldbäume, 1869.

[3]) Bericht in d. Naturwiss. Wochenschr., N. F., III, 56.

[4]) Über die Quartärzeit in Mähren und ihre Beziehungen zur tertiären Epoche. Mitt. d. Wien. Anthropol. Gesellsch., N. F., XVII, 1, 1898. — Von mir in der „Deutschen Welt", I, 3, besprochen.

Digitized by Google

welt sei das Mammut angeführt, das mit seinen vier Zehen, den gewaltigen Stoßzähnen, den zahlreichen Schmelzfalten der Molaren, dem mächtigen Rüssel, dem dichten Pelz und der beträchtlichen Speckschicht als letzter, der Kälte angepaßter Sproß des Elefantenstammes aufgefaßt werden muß. Wenn auch die Blutprobe, die „biologische Reaktion", eine nähere Verwandtschaft mit dem indischen Elefanten ergeben hat, so kann nach dem ganzen Leibesbau[1]) doch dieser vom Mammut ebensowenig abstammen, wie letzteres von einer der lebenden Arten. Die Gabelung des Stammbaums liegt zeitlich weit zurück, im Tertiär, und kann, da das Mammut aus dem Süden nicht eingewandert ist, und Spuren unmittelbarer Vorfahren[2]) in seinem Verbreitungsgebiet nicht gefunden sind, nur nördlich davon, in heute unzugänglichen Ländern, gesucht werden.

Dies „großartigste und für uns wichtigste Entwicklungszentrum" hat *Kriz* „Arktogäa" genannt; aus den angeführten Gründen geht hervor, daß es das einzige ist. Nur vereinzelte Trümmer dieses großen Festlandes ragen heute noch über die Meeresfluten empor, aber einstmals muß es das ganze Nordpolarmeer umgeben und die verbindende Brücke zwischen der Alten und der Neuen Welt gebildet haben. Durch die Erkaltung der Erde ist eine Menge früher gasförmiger Stoffe flüssig oder fest geworden; so hat sich auch aus dem einst viel wärmeren Luftkreis eine Sintflut von Wasser niedergeschlagen, teilweise in Schnee und Eis verwandelt. Dadurch mußte der Meeresspiegel steigen und weite Strecken früher trockenen und bewohnbaren Landes überfluten. Die Ansicht, in der Jugendzeit der Erde sei die Wassermenge der Meere bedeutender gewesen, da jetzt ein großer Teil chemisch gebunden und im Boden versunken sei, ist anfechtbar. Die Innenwärme der Erde treibt das einsickernde Wasser immer wieder in die Höhe, und nach der Theorie von *Süss*, der sich in seiner letzten Rektoratsrede auch *von Richthofen*[3]) angeschlossen hat, werden bei der allmählichen Erstarrung des feurig-flüssigen Erdinnern Gase frei, die erkaltet eine Salzlösung, also Meer-

[1]) Vergl. d. Vortrag von *Salensky* auf d. 6. Intern. Zoologen-Kongreß in Bern, August 1904.

[2]) Die südamerikanischen Mastodonten haben bis übers Pleistozän hinaus gelebt, während die europäischen schon im Pliozän ausgestorben waren. *E. Nordenskjöld*, K. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. XXXVII, 4.

[3]) Bei der Festsitzung der Berliner Universität, am 3. Aug. 1904.

Digitized by Google

wasser, bilden. Sei dem, wie ihm wolle, jedenfalls ist eine dauernde oder vorübergehende Abkühlung der Luft immer mit Niederschlägen verbunden, und gerade im Norden steht zweifellos viel einstiges Festland jetzt unter Wasser; so werden z. B. auf der neuerdings viel genannten Doggerbank von den Schleppnetzen häufig Elefanten- und Nashornknochen zutage gefördert.

Obwohl demnach, wie kurz angedeutet, bekannte Tatsachen der Tiergeographie und allgemein gültige Entwicklungsgesetze auf die richtige Spur hätten leiten müssen, herrschen doch über die Frage nach der Urheimat des Menschengeschlechts[1]) immer noch sehr verworrene und widersprechende Anschauungen. Nur so weit haben sich die Meinungen geklärt, daß, während einerseits der Widerspruch gegen die tierische Abstammung des Menschen[2]) verstummt, man anderseits die Affen nicht mehr als unsere Vorfahren[3]), sondern nur als unsere nächsten Verwandten im Tierreich betrachtet; denn darin muß man *Boelsche* beistimmen, ebensogut „ließe sich für die heutigen Menschenaffen sagen, daß sie vom Menschen abstammen". Unstreitig bilden diese einen Seitenast am gemeinsamen Stammbaum, der sich schon früh, im Tertiär, abgezweigt hat. Seitdem sind beider Entwicklungsbahnen getrennt verlaufen, die des Menschen in stetig aufsteigender, die der Großaffen zum Teil wieder in absteigender Richtung. Die Verwandtschaft des Vormenschen mit den Uraffen war daher eine nähere als die des heutigen Menschen mit Schimpanse, Gorilla, Orang und Gibbon.[4])

Wie die gemeinsamen Vorfahren aller beschaffen waren, läßt sich, da sie fossil nicht gefunden sind und auch schwerlich zu

[1]) Vergl. meinen Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Kassel 1903, Verhdlg. II, 1, S. 205. Kurzer Auszug in der Naturwiss. Wochenschr., N. F., III. 5, und der naturwiss. Teil meines Buchs „Die Germanen", Eisenach und Leipzig 1904.

[2]) Einer der Hauptgegner war *Virchow*, der, wie ich selbst bei verschiedenen Gelegenheiten gehört, unsre Abstammung von tieferstehenden Geschöpfen bis zu seinem Tode geleugnet hat. Bekanntlich ging vor kurzem infolge einer Bemerkung seines Schwiegersohns *Rabl* (Über die züchtende Wirkung funktioneller Reize, Leipzig 1904) die Nachricht durch die Blätter, *Virchow* sei „kein Gegner der Deszendenztheorie" gewesen. Daß er, der sich so oft widersprochen, gelegentlich auch eine solche Äußerung fallen ließ, ist nicht zu verwundern.

[3]) Erfreulicherweise spricht jetzt auch *Häckel*, wenigstens an einer Stelle seiner „Lebenswunder", Stuttgart 1904, von „der gemeinsamen Stammform der Affen und Menschen".

[4]) Die Abstammung des Menschen, Stuttgart, Verlag des Kosmos, 1904.

Digitized by Google

finden sein werden, nur vermuten, doch müssen wir ihnen notwendigerweise solche Eigenschaften zuschreiben, die sich ebensowohl zu menschlichen wie zu äffischen entwickeln konnten. Neben Rückschlüssen aus dem bekannten Leibesbau der lebenden und den Knochen einiger ausgestorbener Nachkommen sind wir daher auf die Mitwirkung der Einbildungskraft angewiesen, um etwa folgendes „Ahnenbild" zu entwerfen: mittelgroße, dichtbehaarte, schwanzlose Geschöpfe mit noch ziemlich kleinem, aber entwicklungsfähigem Gehirn, mit kräftigen Kiefern, starkem Gebiß und Hintergliedmaßen, die, verhältnismäßig kürzer als die menschlichen Beine und die Hauptstütze der Leibeslast bildend, in einen gleichmäßig beim Aufrichten wie zum Festhalten brauchbaren Fuß endeten, während die vorderen, mehr zur Erhaltung des Gleichgewichts dienend und keinesfalls länger als unsere Arme, eine vorwiegend zum Greifwerkzeug ausgebildete Hand trugen. Mehrere Wochen nach meinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Kassel, der diese Schilderung enthielt, fand ich zu meiner größten Überraschung das von einem Künstler der Urzeit in sicheren Umrissen entworfene, anscheinend naturgetreue Abbild[1]) eines sonderbaren, zwitterhaften, halb menschlichen, halb tierischen Wesens, das fast genau, Zug für Zug meiner Voraussetzung entspricht. Ich stimme daher mit dem Entdecker darin überein, „que cette gravure représente un singe anthropomorphe voisin du pithecanthropus, plus rapproché de l'homme que ceux que nous connaissons", und halte das fragliche Geschöpf für den Vertreter eines ausgestorbenen, der gemeinsamen Wurzel des Stammbaums nach sehr nahe und ungefähr in der Mitte zwischen Menschen und Großaffen stehenden Zweiges. Diese Darstellung, in der die vorspringende Schnauze, der kleine Schädel, die einfach gekrümmte Wirbelsäule, das schmale Becken, das fehlende Gesäß, das dichte Haarkleid noch ganz tierisch und fast nichts menschlich ist, als der mit flacher Sohle und vorspringendem Knöchel versehene, offenbar außer zum Greifen auch zum festen Auftreten gebrauchte Fuß, kann unmöglich der Einbildungs-

[1]) L'Anthropologie XIV, 1903, S. 531. Auf der Rückseite zeigt die von *Piette* in der Höhle von Mas-d'Azil gefundene Knochenscheibe in viel flüchtigeren Zügen das Bild eines richtigen Menschen. Eine frühere, aber nicht so genaue, Abbildung in den Bull. Soc. d'Anthr. de Paris, 5 sér. III, sess. du 5. Nov. 1902 war mir entgangen.

Digitized by Google

kraft entsprungen sein, sondern muß auf Anschauung[1]) beruhen; eine Fälschung ist ausgeschlossen. Daß ein derartiges Geschöpf[2]) noch mit der leiblich und geistig schon recht hochstehenden Rasse von Cro-Magnon (Homo priscus) zusammen in unserm Weltteil gelebt haben soll, ist allerdings auffallend, erscheint aber doch nicht unmöglich, da ja Europa das einzige Land ist, wo Großaffen und Menschen fossil gefunden sind.

Obwohl das Dasein der geschilderten gemeinsamen Vorfahren, deren Leben sich zumeist im Gezweig der Bäume, teilweise aber auch auf dem Erdboden abgespielt haben dürfte, durch Knochenfunde nicht bestätigt ist, sondern nur vorausgesetzt werden muß, möchte ich ihnen doch den zoologischen Namen Pithecanthropus atavus (nicht mit „Affenmensch", sondern mit „Menschaffenahn" zu verdeutschen) beilegen, um damit auszudrücken, daß sie Anlagen zur Weiterentwicklung nach der Menschen- wie nach der Affenseite in sich vereinigten.

Was den einen Zweig dieses Stammes, die heutigen Großaffen, veranlaßt hat, sich ausschließlich ans Baumklettern zu gewöhnen, den andern, die späteren Menschen, dagegen, dies vollständig aufzugeben, läßt sich mit Sicherheit nicht mehr entscheiden. Das mit der Größe wachsende Gewicht, wie *Morris*[3]) gemeint hat, ist schwerlich ausschlaggebend gewesen, denn es hat ja auf beiden Seiten zugenommen und übertrifft beim Gorilla das des Menschen beträchtlich. Wahrscheinlicher ist eine durch Klimawechsel hervorgerufene Veränderung des Baumwuchses und der Nahrungsweise. Darin stimmen dagegen die meisten Forscher untereinander und mit mir überein, daß der aufrechte Gang die höhere Entwicklung eingeleitet und ermöglicht hat, daß unsere

[1]) Der Paläontologe *Boule* hält das Bild für das eines Menschen und meint, daß „le personnage porte un masque à tête d'animal à museau". Das ist in doppelter Hinsicht unwahrscheinlich, denn erstens zeichnen die Künstler der alten Steinzeit getreu nach dem Leben und zweitens haben Menschen ohne jede Spur von Kleidung auch keine Masken. Außerdem werden dadurch die übrigen tierischen Merkmale nicht erklärt. Vergl. m. Vortrag über „Anthropologische Neuigkeiten" im Karlsruher Naturwiss. Verein, 4. Dez. 1903. Bericht i. d. Bad. Landeszeitung Nr. 594 und in den Verhandlungen, XVII, 1904.

[2]) Wenn dieser Pithecanthropus europaeus, wie man ihn vielleicht nennen könnte, wirklich gelebt hat, so wäre er als vorläufige, später von viel höher stehenden Wesen, nämlich richtigen Menschen eingeholte Welle zu betrachten.

[3]) The making of man. — From brute to man. — Amer. Naturalist XX u. XXIV, 1886 u. 1890.

Digitized by Google

Vorfahren, wie *Dames*[1]) sich treffend ausdrückt, „zuerst mit den Beinen Mensch geworden" sind. Auch nach *Schwalbes* Meinung[2]) „mußte der aufrechte Gang der Entwicklung des menschlichen Gehirns und Schädels vorausgehen", da diese bei einem Vierfüßler „aus statischen Gründen undenkbar" wäre. Vor nahezu hundert Jahren schon hat der von Mit- und Nachwelt verkannte *Lamarck*[3]) diesen Entwicklungsgang mit kaum zu übertreffender Sicherheit und Anschaulichkeit geschildert: nach der Aufgabe des Baumlebens erfolgte allmählich die Gewöhnung an den aufrechten Gang und dadurch eine Umgestaltung der Gliedmaßen; die große Zehe verliert ihre Gegenstellbarkeit, an den Unterschenkeln entwickeln sich Waden, die Hände werden immer geschickter und zur Anfertigung von Waffen und Werkzeugen geeignet; diese nehmen dem Gebiß einen Teil der Arbeit ab, und dadurch verkleinern sich Kiefer und Zähne, bekommen diese eine mehr senkrechte Stellung; mit Hülfe seiner Waffen erlangt dies Wesen die Herrschaft über alle andern Geschöpfe und breitet sich über die ganze Erde aus; die Beziehungen der Einzelwesen werden verwickelter, und zu gegenseitigem Schutz bilden sich größere Gesellschaften; das Bedürfnis nach Mitteilung erzeugt die Sprache, und durch sie entwickelt sich das Gehirn zu immer größerer Vollkommenheit. „Solche Betrachtungen", fügt *Lamarck* bei, „könnte man anstellen, wenn sich der Mensch von den Tieren nur durch leibliche Merkmale unterschiede, wenn sein Ursprung nicht ein anderer wäre." Verrät er damit einen Zwiespalt des eigenen Denkens oder wollte er seinen Zeitgenossen, die ihn doch nicht zu würdigen wußten, ein Zugeständnis machen? Sein geistvoller Gedankengang ist 1891 durch die Entdeckung des Pithecanthropus, besser Proanthropus erectus, eines Vormenschen[4]) mit aufrechtem Gang, aber noch engem, fast tierischem Schädel, aufs glänzendste bestätigt worden.

---

[1]) Deutsche Rundschau, 1896.

[2]) Die Vorgeschichte der Menschen, Braunschweig 1904. — Von mir in d. Mitt. d. Gesellsch. für d. Gesch. d. Med. u. d. Naturwiss. VIII, 1904, S. 45, besprochen. — Auch *Cunningham*, Right-handedness and left-brainedness, Journ. of the Anthrop. Inst. 1902, ist dieser Ansicht.

[3]) Philosophie Zoologique, 1809.

[4]) S. m. Vortrag „Der Pithecanthropus erectus und die Abstammung des Menschen", Verhandlungen des Naturwiss. Ver. in Karlsruhe, XIII, 1900.

Digitized by Google

Der verstorbene *Cope*[1]) war der Ansicht, der menschliche Fuß habe sich unmittelbar aus einem Gehwerkzeug entwickelt, doch lehrt ein genauere Betrachtung und Vergleichung seines knöchernen Baus, daß er, infolge veränderter Lebensweise umgestaltet, aus einem platten Greiffuß, wie ihn die Großaffen noch haben, durch die Bildung eines festen, nach innen offenen Gewölbes zu einem Stand- und Gangfuß geworden ist, mit den vorhandenen Mitteln dem neuen Gebrauch in vollendeter Weise angepaßt. In dieser Hinsicht hat also der sonst so scharfsinnige amerikanische Naturforscher geirrt; unser Fuß ist in seiner Art ein ebensolches „Meisterstück der Natur" wie die Hand und steht, wie *Eimer*[2]) mit Recht hervorhebt, „dem der Menschenaffen als ein Prachtstück von Vollkommenheit gegenüber in Beziehung auf seine Einrichtung zum Zweck des festen Stehens".

Auf welchem Schauplatz aber, das ist die Hauptfrage, haben sich alle diese Umgestaltungen, Anpassungen, Neuerwerbungen abgespielt, die in stetig aufsteigender Entwicklung den Menschaffenahn zum Vormenschen, diesen zum Urmenschen gemacht haben? Nur dann dürfen wir auf eine befriedigende Lösung, eine wahrheitgemäße Antwort hoffen, wenn wir an diese schwierige Aufgabe nicht mit vorgefaßter Meinung oder von einem einseitigen Standpunkt aus herantreten, sondern sie im Zusammenhang mit der Verbreitung der übrigen Warmblüter, der großen Säugerstämme, vor allem unsrer nächsten Seitenverwandten, der menschenähnlichen Affen, behandeln. In der Tat hat man auch aus deren jetzigem Wohngebiet geschlossen, daß die Urheimat des Menschen irgendwo zwischen den Wendekreisen, in den heißesten Ländern der Erde, zu suchen sei. *Darwin*[3]) hielt es zwar nach dem damaligen Stand des Wissens für „ganz unnütz", darüber nachzugrübeln, fand es aber dennoch „mehr als wahrscheinlich, daß unsre ältesten Vorfahren auf dem afrikanischen Festland, und zwar hier früher als irgendwo anders, gelebt haben". Auch für *Häckel*[4]), der sich übrigens ziemlich vorsichtig und unbestimmt

[1]) Notes on Phenacodus. Geolog. Magaz., London 1886; American. Naturalist XXII, 1888.

[2]) Untersuchungen über das Skelett der Wirbeltiere, Leipzig 1901.

[3]) Descent of man I, 6, 1871.

[4]) Anthropogenie oder Entwicklungsgeschichte der Menschen II. 23. 4. Aufl. 1891. — Auch in neueren Werken und Auflagen spricht er sich nicht bestimmter aus, scheint aber, offenbar infolge der Entdeckung des Pithecanthropus, noch mehr nach Ostasien zu neigen.

Digitized by Google

ausdrückt, ist die „heiße Zone der Alten Welt" das Wahrscheinlichste, doch dehnt er das vermeintliche Ursprungsgebiet noch weiter nach Osten aus. Die Entwicklung zum Menschen, meint er, erfolgte „entweder auf dem Festlande des tropischen Afrika oder Asien, oder auf einem früheren Kontinente, der von Ostafrika bis nach Ostasien hinüberreichte." Es ist dies jedoch ein Trugschluß; denn erstens sind Affen keine Menschen, und zweitens fällt das Verbreitungsgebiet lebender Arten nur in den seltensten Fällen mit den Fundstätten fossiler Knochen ihrer ausgestorbenen Vorfahren zusammen. *Darwins* Voraussetzung, daß auf afrikanischem Boden früher ältere Verwandte von Gorilla und Schimpanse gelebt hätten, ist durch Funde nicht bestätigt worden, dagegen hat man das in Europa fossile Helladotherium im Innern von Afrika als Okapi noch lebend angetroffen. Seit der Spaltung des gemeinsamen Stammbaums der Großaffen und Menschen ist eine so lange, kaum noch abzuschätzende Zeit verstrichen, daß die Menschwerdung, d. h. die Vollendung von Hand und Fuß, die allmähliche Entstehung der Sprache und des Verstandes, und die Ausgestaltung der Großaffen auf verschiedenen, weit voneinander entfernten Schauplätzen erfolgt, die beiden Entwicklungsbahnen auch räumlich getrennt verlaufen sein könnten.

Ausgestorbene Arten sind selbstverständlich älter als lebende; werden daher von einer bestimmten Tierart an einem Orte nur versteinerte Überbleibsel in älteren Erdschichten, an einem andern dagegen noch lebende, wenn auch vielleicht etwas veränderte Vertreter angetroffen, so ist der Schluß berechtigt, daß die Ausbreitung in der Richtung vom ersten zum zweiten erfolgt ist. Das ist ein leicht verständliches und allgemein gültiges Naturgesetz.[1] Wie in der Wüste, auch wenn der Wind alle sonstigen Spuren verweht hat, der Weg einer Karawane an den Gerippen

[1] Man kann diesem „Verbreitungsgesetz" folgende allgemeinere Fassung geben: enthalten geologisch gleichaltrige Schichten Fossilien von ungleicher Entwicklungsstufe, so sind die höher stehenden, also entwicklungsgeschichtlich jüngeren, dem Verbreitungszentrum näher geblieben; Fossilien von gleicher Entwicklungshöhe sprechen nur dann für geologische Gleichzeitigkeit, wenn die Fundstätten benachbart sind, je größer die Entfernung desto beträchtlicher der Zeitunterschied; jünger sind die, mit denen die am Orte lebende Fauna oder Flora näher verwandt ist. Kommen Arten oder Abarten fossil und lebend vor, so stehen erstere örtlich und zeitlich der gemeinsamen Wurzel näher; von lebenden Arten oder Rassen haben sich die in der Entwicklung zurückgebliebenen am weitesten vom Ur-prungsgebiet entfernt.

Digitized by Google

gefallener Lasttiere zu erkennen ist, so zeigen zerstreute Versteinerungen dem kundigen Forscher die von den einzelnen Tierstämmen bei ihrer Verbreitung über den Erdball eingehaltene Richtung.

Halten wir Umschau, welche Länder fossile Knochen sowohl von Großaffen als auch von ausgestorbenen Menschenrassen geliefert haben, so ergibt sich die bedeutsame Tatsache, daß dies in keinem andern als in unserm Weltteil der Fall ist. Während man in Deutschland und Frankreich Schädelbruchstücke, Knochen und Zähne von mindestens vier oder fünf verschiedenen Arten[1]) menschenähnlicher Affen, Dryopithecus, Pliopithecus, Griphopithecus, Pliohylobates, Anthropodus, die teils mit den in Afrika, teils mit den in Inselindien lebenden näher verwandt zu sein scheinen, ausgegraben hat, ist bis jetzt nur ein außereuropäischer fossiler Großaffe bekannt, der 1878 in den Siwalik Hills gefundene Palaeopithecus sivalensis. Seine pliozäne Fundschicht ist jedoch jünger als die europäischen, und der Fundort, im nordwestlichsten Fünfstromland, nahe dem Ausfallstor, durch das so viele menschliche Einwanderer aus dem Westen nach Indien vorgedrungen sind, von Europa nicht weiter als von Afrika oder Ostasien entfernt. *Schlosser*[2]) beschreibt einen in China gefundenen Zahn, von dem es aber bei seiner Ähnlichkeit mit denen des Palaeopithecus wie des Homo primigenius zweifelhaft ist, ob er einem Affen, einem Vormenschen oder einem Urmenschen angehört hat.

[1]) *Dubois*, Über drei ausgestorbene Menschenaffen, N. Jahrb. f. Mineralogie I, 1897. — *Harlé*, Une mâchoire de Dryopithèque, Bull. Sol. géol. de France, 3. sér. XXVI, 1898 (erwähnt außer dem 1859 von *Lartet* und dem 1890 von *Gaudry* beschriebenen Kiefer noch einen dritten). — *Branco*, Die menschenähnlichen Zähne aus dem Bohnerz d. Schwäb. Alb, 1898 (von mir in der „Deutschen Welt" gleich. Jahrg. besprochen). — *Schlosser*, über dens. Gegenst. im Zool. Anz. XXIV, 1901. — *Abel*, Zwei neue Menschenaffen aus den Leitha-Kalkbildungen d. Wiener Beckens, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Klasse in Wien, CXI 1, 1902 (die Zähne von Griphopithecus Suessi zeigen Verwandtschaft mit denen von Pithecanthropus, Simia, Hylobates, die von Dryopithecus Darwinii mit Dr. Fontani oder rhenanus mit Gorilla u. H. Krapinensis, d. h. primigenius, stammen aus dem oberen Miozän und sind daher älter als der pliozäne Pithecanthropus). — *Stromer*, Aus d. Urgeschichte d. bayr.-schwäb. Hochebene, Münchner N. N. 274, 1904. (Ein Unterkiefer von Pliopithecus ist bei Stätzling, ein Eckzahn bei Diessen gefunden worden.)

[2]) Die fossilen Säugetiere Chinas, K. bayr. Akad. d. Wissensch., math.-phys. Klasse XXII, 1903.

Digitized by Google

Funde von Knochen tiefstehender Menschenrassen aus älteren Erdschichten mehren sich bei uns von Jahr zu Jahr, während es solche aus überseeischen Ländern[1]) nicht gibt. „Die Fundstätten des Neandertalmenschen", sagt *Schwalbe* (a. a. O.), „einschließlich des Ortes Taubach bei Weimar, aus dessen Schichten durch *Nehring*[2]) nur wenige Zähne bekannt sind, gehören sämtlich Mitteleuropa zwischen dem südlichen Rande der großen nordischen Vereisung und dem Nordrande der Alpen und Pyrenäen an." Diese Menschenrasse ist als älteste von mir Homo primigenius genannt worden, eine Bezeichnung, die sich in der Wissenschaft eingebürgert hat und mehr und mehr von andern Forschern, so neuerdings auch von *Gorjanovic-Kramberger*[3]), angenommen wird. Es ist merkwürdig, wie zutreffende Vorstellungen man schon im Altertum von diesem Urmenschen gehabt hat. Nach denjenigen Philosophen, „die die Welt für geworden und vergänglich halten", schreibt *Diodor* (I, 8), hatten die ersten Menschen „eine ungeordnete und tierische Lebensweise; sie liefen zerstreut umher und suchten sich eßbare Kräuter und wilde Baumfrüchte . . . Ihr Leben war mühselig, da noch keinerlei Erfindung zur Befriedigung der Lebensbedürfnisse gemacht war; sie waren unbekleidet, kannten weder Obdach noch Feuer und hatten keine Ahnung von zubereiteter Speise. Auch das Einsammeln roher Nahrungsmittel verstanden sie nicht und legten keine Vorräte für künftigen Bedarf an. Darum kamen viele im Winter um, durch die Kälte sowohl als auch durch den Hunger. Später, als die Erfahrung sie nach und nach klüger machte, flüchteten sie sich während der rauhen Jahreszeit in Höhlen und legten haltbare Früchte zurück. Nachdem sie das Feuer und andere nützliche Dinge kennen gelernt, wurden allmählich auch die Kunst-

[1]) *Nehring*, Menschenreste aus einem Sambaqui etc. Ztschr. f. Ethnologie. XXVII. 6, 1895 (der Schädel von Santos in Brasilien, anscheinend der älteste amerikanische, erinnert etwas an den Neandertaler, ist aber jedenfalls jünger). *Schwalbe* betont, daß die amerikanischen Skelette „mit dem rezenten Menschen, nicht mit dem Homo primigenius" übereinstimmen.

[2]) Über fossile Menschenzähne aus dem Diluvium von Taubach, Naturw. Wochenschr. 5. August 1895.

[3]) Mitt. d. Anthr. Ges. in Wien, 3. F., IV, 4/5. — Von mir im Globus, LXXXVI 24, besprochen. — Nachträglich fand ich, daß die franz. Forscherin *Clémence Royer* schon die Bezeichnung H. primigenius gebraucht hat, aber ganz allgemein für die ältesten Menschen, nicht für eine bestimmte Rasse.

Digitized by Google

fertigkeiten erfunden und was sonst das Zusammenleben erleichtert. Überhaupt war die Not in allen Dingen die Lehrmeisterin der Menschen; sie konnte ein Wesen, das gute geistige Anlagen und überall die Hände zur Hülfe hatte, auf natürlichem Wege anleiten, alles zu erlernen."

Da wir von diesen ersten Bewohnern unsres Weltteils, den ältesten Menschen überhaupt, nur das Knochengerüste, und das nicht einmal vollständig, kennen, muß die Einbildungskraft dies mit Fleisch und Blut, mit Haut und Haaren umkleiden, wenn wir uns ein Bild von ihnen machen wollen. In Greifswald, bei der letzten Anthropologenversammlung, hatte ein amerikanischer Bildhauer, *Hyatt Meyer*, ein Gipsmodell, allerdings nur des Kopfes, ausgestellt, das mir recht wohl gelungen scheint; ich habe daran eigentlich nur die etwas zu zierlichen Ohren und das zu lange und schlichte Haar[1]) auszusetzen. Der Gesichtsausdruck ist, wie Sie auf den Lichtbildern sehen, ein ziemlich wilder, fast tierischer; die Gestalt müssen wir uns plump und untersetzt, aber vollkommen aufrecht denken, die Augen dunkel, die Haut noch fast ganz von einem bräunlichen Haarkleide bedeckt. Weit weniger gelungen ist das Bild des „Pithecanthropus alalus", also des sprachlosen Vormenschen, einer noch tieferen Entwicklungsstufe, das 1890 auf der Kunstausstellung in München Aufsehen erregte und für das bekanntlich die Universität Jena den Künstler, *Gabriel Max*, auf *Häckels* Vorschlag zum Ehrendoktor ernannt hat. Als es gemalt wurde, war der Pithecanthropus erectus noch nicht entdeckt, von dem auf der Pariser Weltausstellung ein nach *Dubois'* Angabe angefertigtes, bis auf den etwas zu menschlichen Kopf und die zu schwache Behaarung ziemlich gut getroffenes Standbild zu sehen war. Das *Max*'sche Gemälde vereinigt Merkmale höherer Affen und niederster Menschenrassen und stellt daher weniger einen Vormenschen als einen Bastard[2]) dar, wozu aber die hellen Farben und langen Haupthaare, die zu den jüngsten Errungenschaften des Menschen, und zwar der nordischen Rasse, gehören, wieder nicht stimmen. Für

[1]) S. m. Besprechung im Zentralblatt f. Anthropologie.

[2]) Einen solchen kann es nicht geben. *Brancos* Ansicht (Der fossile Mensch, Sonderabdr. aus den Verh. d. 5. Intern. Geologenkongresses in Berlin, Jena 1902), Pithecanthropus sei vielleicht eine Kreuzung vom Tertiärmenschen und einem Großaffen, ist unmöglich.

Digitized by Google

den gemeinsamen Stammvater zeigt das Bild zu viel menschliche, für eine Vorstufe der Menschen[1]) zu viel tierische Merkmale.

Durch den überraschenden Fund eines Vormenschen bei Trinil auf Java im Jahre 1891 erhielten selbstverständlich die Anschauungen von einem südlichen, insbesondere ostasiatischen Ursprung des Menschengeschlechts neue Nahrung. *Dubois*, der glückliche Entdecker selbst, erklärt[2]) seinen Pithecanthropus für den „unmittelbaren Erzeuger" und die „indische Tierprovinz" für das Geburtsland des Urmenschen, muß aber zugeben, daß „der Zeitraum zur Entwicklung des einen aus dem andern" kaum genügen könne. Aus allgemein entwicklungsgeschichtlichen, neuerdings durch genauere Untersuchungen und Vergleichungen der ältesten Steinwerkzeuge verstärkten Gründen vertrete ich schon seit Jahren die Ansicht, daß ein solcher Zwischenraum überhaupt nicht besteht, daß die frühesten Spuren des Menschen in Europa älter sind als die Schicht, in der die Gebeine des Pithecanthropus eingebettet lagen. Die Frage der „Eolithen" ist bekanntlich in den letzten Jahren, so auch auf den beiden Anthropologenversammlungen in Worms und in Greifswald, lebhaft erörtert worden. So sehr man sich auf diesem schwierigen Gebiete vor Einbildungen und Übertreibungen hüten muß, das geht doch aus allen Forschungen, Verhandlungen und Berichten hervor, daß in unserm Weltteil, und zwar besonders in den westlichen Teilen, die Erzeugnisse menschlicher Tätigkeit sehr alt sind und jedenfalls in die „Zwischeneiszeiten", wahrscheinlich sogar bis ins Tertiär[3]) zurückreichen. Diese in immer helleres Licht der Wissenschaft gerückten Tatsachen bilden einen schwerwiegenden Beweisgrund gegen den südlichen und östlichen Ursprung des Menschen. Die mit Pithecanthropus gleichaltrige, durch zahlreiche mitgefundene Knochen bekannt gewordene Tierwelt entspricht nicht der heute in dem Lande lebenden: Flußpferd,

[1]) Über das Standbild des Pithecanthropus erectus und das Gemälde des Pithecanthropus alalus vergl. m. Beurteilungen in d. Naturwiss. Wochenschr., XVI, 33, in dem angeführten Vortrag u. im naturwiss. Teil m. Buchs „Die Germanen".

[2]) Pithecanthropus erectus, eine menschenähnliche Übergangsform, Batavia 1894.

[3]) Vergl. besonders das Werk v. *Rutot*, Le Préhistorique dans l'Europe centrale, Namur 1904. — Ferner Zeitschr. f. Ethnol. XXXVI 2, 3 u. 4, 1904. — Nach *Möller*, Über Elephas antiquus etc., Zeitschr. f. Naturwiss. LXXIII, 1900, sind die Menschenzähne von Taubach älter als die Eiszeit.

Digitized by Google

Hyäne u. a. sind dort ausgestorben, Stegodon hat sich nicht zum Elefanten weiterentwickelt. Von einer vormalaiischen Urbevölkerung ist auch nichts bekannt; so wird es am wahrscheinlichsten, daß auch der in der Übergangszeit vom Tertiär zum Quartär über damals bestehende Landbrücken von Hinterindien her, vielleicht nur in geringer Kopfzahl, eingewanderte Vormensch ohne Nachkommen untergegangen ist. Wer, wie *Virchow, Waldeyer, Ranke, Kollmann, Krause, Selenka, v. Zittel, Ten Kate, Branco, Klaatsch,* den Pithecanthropus für einen Affen erklärt, begibt sich damit des Rechts, aus dessen Fundort irgendwelche Schlüsse auf die Herkunft des Menschen zu ziehen. Mit dem Begriff „Affe" ist übrigens der aus dem Bau des Schenkelbeins sich ergebende aufrechte Gang unvereinbar.

Alle diese Tatsachen drängen daher, im Gegensatz zu früheren Meinungen, nach dem erwähnten Naturgesetz zu der notwendigen Schlußfolgerung, daß bei ihrer Ausbreitung über den Erdball nicht nur die Großaffen, sondern auch die ältesten Menschenhorden den Weg über das europäische Festland genommen haben müssen. Hier laufen alle Richtungslinien wie die Strahlen eines Fächers zusammen, und der Ort, wo sie sich schneiden, das gemeinsame Verbreitungszentrum, kann folgerichtig nur in der Nähe, und zwar nordwärts, gesucht werden. Die Worte *Schlossers*[1]), daß „die Tierwelt des europäischen Oberpliozäns die Vorläufer wohl des größten Teils aller Pleistozäntypen enthält", bestätigen meine Auffassung in schönster Weise. In der Besprechung einer Arbeit von *Tournouër* über die tertiären Schichten von Patagonien, deren fossile Vierfüßler auf einer viel tieferen Entwicklungsstufe stehen als die gleichaltrigen europäischen, fand *Gaudry*[2]) diese Tatsache „très nouveau" und „très extraordinaire"; nach den dargelegten Anschauungen ist sie selbstverständlich.

Zu den ersten, die es wagten, gegen den als fraglos geltenden südlichen oder südöstlichen Ursprung und für die tierische Abstammung unsrer ältesten Vorfahren auf- bezw. einzutreten, gehört der seiner Zeit in mancher Hinsicht vorausgeeilte *Klemm*: in der schon vor 60 Jahren geschriebenen Einleitung[3]) zu seiner „Allgemeinen Kulturgeschichte der Menschheit", die vorahnend

[1]) In dem angeführten Vortrag über „Die fossilen Säugetiere Chinas".

[2]) Sitzung vom 3. Aug. 1903 der Académie des Sciences (L'homme préhistorique I, 9).

[3]) I. Einleitung und Urzustände der Menschheit. Leipzig 1843.

Digitized by Google

viel durch spätere wissenschaftliche Forschungen Bestätigtes enthält, finden sich auch die für die damalige Zeit bemerkenswerten Aussprüche, daß er „den Affen den Vorläufer des Menschen nennen möchte", und daß im Urwald der nördlichen Halbkugel „die Heimat des Menschengeschlechts zu suchen" sei. Ihm folgte fast ein halbes Jahrhundert später der bekannte Naturforscher und Geograph *Moritz Wagner*; in einer zwei Jahre nach seinem Tode herausgegebenen Sammlung entwicklungsgeschichtlicher Aufsätze[1]) befindet sich auch ein solcher über „Ursprung und Heimat des Urmenschen", der das „paläarktische" Gebiet, d. h. die Länder nördlich von dem großen, die Alte Welt durchquerenden Gebirgszug, als das einzig mögliche, für die Menschwerdung in Betracht kommende bezeichnet. Dem haben sich dann der Hauptsache nach *Haacke*[2]) und *Rawitz*[3]) angeschlossen. *Kriz* (a. a. O.), seinen sonstigen Anschauungen über Tier- und Pflanzenverbreitung entsprechend, schreibt: „Der Mensch, als das letzte Glied in der langen Kette animalischen Lebens, konnte nicht außerhalb dieses Kreises sich differenziert und ausgebildet haben; seine Wiege lag also auch im zirkumpolaren Gebiete". *Tönniges*[4]) hat auf die Frage, ob auf der nördlichen oder auf der südlichen Halbkugel „die ersten Menschen" gelebt haben, nur die Antwort: „Wer will dieses vorläufig entscheiden?" Wer eine Streitfrage nicht zu entscheiden vermag, sollte meines Erachtens zu derselben gar nicht das Wort ergreifen. *Zimmermann*[5]), der zwischen *Häckel* und *Wagner* vermitteln möchte, schließlich aber doch wieder auf Südasien zurückkommt, vermengt und verwechselt meine und *Wagners* Ansichten.

So bereitwillig ich stets die Bedeutung der Wanderungen und der räumlichen Sonderung für die Artenbildung anerkannt habe, so wertvoll mir die Betrachtungsweise dieses hervorragenden Forschers als wichtige Ergänzung der Entwicklungslehre erscheint,

[1]) Die Entstehung der Arten durch räumliche Sonderung. Basel 1889.

[2]) Die Schöpfung des Menschen und seiner Ideale. Jena 1895.

[3]) Die Urheimat des Menschengeschlechts. Pol. anthr. Revue I, 4, 1902.

[4]) Ursprung und Alter des Menschengeschlechts. Naturwiss. Wochenschrift, N. F. II, 52, 1903. Der Aufsatz enthält schwere Irrtümer: der Pithecanthropus kann mit seinem aufrechten Gang unmöglich „einer jener gemeinsamen Urahnen" der Affen und Menschen gewesen sein, die Rundköpfe haben nicht aus dem Osten eine „bedeutend höhere Kultur, Ackerbau und Viehzucht" gebracht.

[5]) Zur Frage der menschlichen Urheimat. Pol. anthr. Revue II, 4, 1903.

Digitized by Google

in der Frage nach der Urheimat des Menschen gehen unsre Wege weit auseinander. Während *Wagner* behauptet, „die Eiszeit hat den Menschen gemacht", sage ich, „sie hat den weißen Mann geschaffen", denn, wie sich immer deutlicher herausstellt, ist der Mensch älter als die Eiszeit[1]), reichen seine frühesten Spuren bis ins Tertiär zurück. Zur gleichen Zeit, als sich von den skandinavischen Gebirgen mächtige Gletscher über Nordeuropa vorschoben, stiegen solche, jenen entgegenkommend, auch von den Alpen herab. Die vorzeitlichen Großaffen können daher nicht, wie *Wagner* meint, zurückgedrängt in „die unwirtlichen, baumlosen Steinhalden" des Hochgebirgs, dort den aufrechten Gang angenommen und damit die erste Stufe zur Menschwerdung erstiegen haben. Damals waren die Hochtäler alle von Schnee und Eis erfüllt, und mochte auch irgendwo eine kahle Felszinne hervorragen, so war diese doch für lebende Wesen unbewohnbar. Zudem hätten sich Affen, so wie sie jetzt beschaffen sind, niemals mehr an den aufrechten Gang gewöhnen können. Dagegen stimme ich darin mit *Wagner* überein, daß die vom Norden her fortschreitende Abkühlung den Kampf ums Dasein verschärfte, durch gründlich veränderte Lebensbedingungen immer neue Anpassungen nötig machte und dadurch neue, von den tertiären völlig verschiedene Arten erzeugte.

Außerdem aber hätte sich noch manches zugunsten seiner Lehre anführen lassen. Wenn die Tropensonne die Kraft hatte, den Keim der Menschheit zur Entfaltung zu bringen, dann, sollte man denken, hätte sie auch imstande sein müssen, sein Wachstum bis zur Blüte und Frucht zu fördern. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall: von ihrem geistigen Stumpfsinn ganz abgesehen, sind auch in ihrer leiblichen Entwicklung — es sei nur an die afrikanischen und südasiatischen Zwergvölker erinnert — die Bewohner heißer Länder auf der untersten Stufe stehen geblieben. Jeder Fortschritt ist aus dem Norden gekommen, alle neuen, höher entwickelten Arten und Rassen sind von dorther eingewandert. Von keinem einzigen der großen Säugerstämme, deren Endglieder, Elefanten, Nashörner, Flußpferde, Löwen, Bären, Hunde, Rinder, Pferde, Hirsche, Schafe, Schweine, Ziegen, sich mit dem

[1]) *Penck* (Die alpinen Eiszeiten und der prähistorische Mensch. Arch. f. Anthr., N. F., I, 1903) hält immer noch an vier Eiszeiten fest, gesteht aber jetzt dem europäischen Menschen ein sehr viel höheres Alter zu als früher.

Digitized by Google

Menschen über die Erde verbreitet haben, kennen wir das Ursprungsland. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß der Bildungsherd der Säugetiere, folglich auch des Menschen, in heute unzugänglichen und unerforschlichen, unter ewigem Eis begrabenen oder von Meeresfluten bedeckten Gegenden, im alten Nordlande der „Arktogäa" zu suchen, aber nicht mehr zu finden ist.

Die Voraussetzung untergegangener südlicher Festländer, Lemuria, Atlantis oder Antarktis, die zudem gerade mit den größten Meerestiefen zusammenfielen, um die Entstehung und Ausbreitung der höhern Tiere und mit ihnen des Menschen zu erklären, ist überflüssig: die Wanderungen konnten auf anderen Wegen, über die heutigen Festländer erfolgen. Im Hinblick auf die dichten Pelze der Großaffen kann man auch die Kahlheit des Menschen, die gerade bei den mittelafrikanischen Zwergnegern am wenigsten ausgebildet ist, nicht als Beweis für seinen tropischen Ursprung anführen; ebenso versagt hier die geschlechtliche Zuchtwahl als Erklärungsgrund, denn die Enthaarung ist jedenfalls nur ganz allmählich vonstatten gegangen und ein dichter Pelz zweifellos ein hübscherer Anblick als ein durch beginnenden Haarausfall ruppig gewordener. Diese schwierige Frage erfordert eine besondere Behandlung: in dem angeführten Vortrag über den Pithecanthropus[1]) habe ich die auffallende Erscheinung aus anderen Ursachen, künstlichen Schutzdecken, Art des menschlichen Sitzens u. a., zu erklären versucht. Ganz verfehlt ist *Zimmermanns* Meinung, die Gewöhnung der ersten Menschen an den aufrechten Gang sei „eine Folge ihrer Befreiung vom Druck des Haarkleides". Wenn die Behauptung „der Pelz zieht zur Erde" wahr wäre, dann müßten alle Affen auf dem Boden kriechen.

So stehen, wie wir gesehen haben, die Ansichten von einer südlichen Herkunft unsrer ältesten Vorfahren alle in unvereinbarem Widerspruch mit bekannten Tatsachen, mit großen, allgemein gültigen Entwicklungsgesetzen. Es wäre daher, habe ich in meinem Kasseler Vortrag gesagt, verlorene Mühe, die für bestimmte Gebiete, so neuerdings für Australien[2]) vorgebrachten

[1]) Verhandl. des Naturwiss. Vereins in Karlsruhe XIII, 1900. — Vergl. auch m. Aufsatz „Entstehung und Entwicklung des Menschengeschlechts", Naturw. Wochenschrift, N. F., II, 43, 1903.

[2]) *Schötensack*, Die Bedeutung Australiens für die Heranbildung des Menschen etc., Verhandl. des Naturhist.-Med. Vereins in Heidelberg, N. F., VII, 1, 1902. Von mir in d. Naturw. Wochenschr., N. F., I, 23, beurteilt.

Digitized by Google

Scheingründe im einzelnen zu widerlegen. Da jedoch dieser letztere Gedanke hier in Heidelberg entstanden ist, will ich des näheren auf die Begründungsversuche eingehen. Als ich vor einigen Jahren zuerst, durch einen Vortrag von *Klaatsch* im „Historisch-philosophischen Verein", davon Kunde bekam, traute ich meinen Ohren kaum; daß jemand darauf verfallen würde, hätte ich, offen gestanden, nicht für möglich gehalten, denn in Wahrheit kann von allen Festländern gerade Australien am wenigsten Anspruch darauf machen, für den Schauplatz der Menschwerdung zu gelten. Da es aus naheliegenden Gründen der Anthropologie besonders schwer fiel, sich aus den Banden des Vorurteils loszuringen und zu einer voraussetzungslosen Wissenschaft zu gestalten, da kaum erst in dieser Hinsicht eine günstige Wendung eingetreten war, glaubte ich es meiner Wissenschaft schuldig zu sein, diese Theorie, die im Falle äußeren Erfolgs den ruhigen Fortschritt der Anthropologie gehemmt, ja sie um ein halbes Jahrhundert zurückgeworfen haben würde, nach Kräften mit Wort und Feder zu bekämpfen.

Vor allem, meint *Schötensack*, seien die eigentlich menschlichen Eigenschaften, der aufrechte Gang, die Ausbildung von Hand und Fuß, der Haarschwund, die mächtige Entwicklung des Gehirns, durch den Kampf ums Dasein, „wie ihn die andern Säugetiere, insbesondere die Primaten, durchgemacht haben", nicht zu erklären. Sie sollen, wenn nicht völlige Aufhebung, doch eine „Milderung" derselben und verhältnismäßig sehr „günstige" Bedingungen voraussetzen; *Klaatsch* spricht geradezu von „paradiesischen" Zuständen. „Inmitten einer feindlichen Welt gewaltiger Tiere" hätte der Vormensch schwerlich bestehen können. Und doch finden wir den vormenschlichen Verhältnissen noch ungemein nahestehende Urmenschen (Homo primigenius) im Norden unsres Weltteils zusammen mit den riesigsten Tieren, den grimmigsten Feinden, Elefanten, Nashörnern, Auerochsen, Löwen, Bären, Hyänen, und an den Knochen nicht nur die Spuren des Kampfes gegen diese, sondern auch gegen Seinesgleichen. Immer, solange die Erde belebt ist, hat der Kampf ums Dasein gewütet, und er wird nicht aufhören bis zu deren vollständiger Erstarrung. Wahrlich, da waren die alten griechischen Denker, die nach *Diodor* in der bitteren Not „die Lehrmeisterin" des Menschen erkannt hatten, schon zu besserer Einsicht gelangt. Somit brauchen wir auch keinen „Kontinent nachzuweisen, wo diese Umstände wegfallen". Die Ansicht, der Mensch habe im „jüngeren

Digitized by Google

Tertiär noch nicht unsere Zone betreten" und sei, als er später einwanderte, „bereits der paläolithische Jäger im Besitz der hinreichenden materiellen und intellektuellen Hülfskräfte" gewesen, um „den Kampf mit den Elementen und der ihn umgebenden Tierwelt" bestehen zu können, ist angesichts der in unserm Boden gefundenen ältesten und einfachsten Werkzeuge, der erwähnten „Eolithen", nicht aufrecht zu halten. Wenn *Klaatsch* sowohl für diese als auch für die „australoide Wurzel" unsres Geschlechts eingetreten ist, so verficht er damit Anschauungen, die bei folgerichtigem Denken sich gegenseitig ausschließen. Spuren einer „Art von Schulung", einer langen „Vorübung" finden sich nur in unserm eigenen Weltteil.

Die „geologischen und tiergeographischen Bedingungen", alle bekannten Tatsachen, schließen, wie schon eingangs ausgeführt, nicht die Alte Welt, sondern im Gegenteil gerade Australien aus, das „seit dem Schluß der Sekundärzeit von den übrigen Kontinenten getrennt" war. Die dort einheimische Fauna hat sich daher über die Entwicklungsstufe der Ursäuger und Beuteltiere nicht erhoben, denen auch die ausgestorbenen, zum Teil ins Riesenhafte entwickelten Arten angehören. Als im Jahre 1770 der fünfte Weltteil von *Cook* entdeckt wurde, beherbergte derselbe von Säugetieren nur einige kleine Nager und Fledermäuse, die auf Treibholz oder durch die Luft — die schmale Torresstraße ist noch durch verschiedene Inseln unterbrochen — dahin gelangt sein konnten, außerdem einen Wildhund, den Dingo, und den Menschen. Auch diese beiden sind eingewandert, und zwar, da von fossilen Vorstufen nichts bekannt ist, in vollendeter Ausbildung, es fragt sich nur, wann?

Die als „jungpliozän" oder „pleistozän" anzusprechende Fauna der Fundstätte von Trinil enthält keinen von beiden, sondern nur einen Vormenschen und die Hyäne, und hat sich zudem weder weiterentwickelt noch ostwärts ausgebreitet. Mensch und Hund müssen also mit späteren, demnach schon quartären Bevölkerungswellen[1]) nach Inselindien und von da — auf Bauni-

[1]) Gewiß müssen die geologischen und paläontologischen Verhältnisse in Australien wie auf der ganzen südlichen Halbkugel „mit einem anderen Maßstab gemessen" werden. Daß fossile Dingoknochen, in den Wellington-Caves, Neu-Süd-Wales, sogar ein Menschenzahn, mit solchen ausgestorbener Beuteltiere in den gleichen Schichten, teilweise zusammengebacken, gefunden sind, spricht zwar für ein hohes, keineswegs aber für ein tertiäres Alter. Bei der Zusammenlagerung,

Digitized by Google

stämmen oder einfachsten Flößen — nach Australien gelangt sein, dieser vielleicht noch nicht gezähmt, sondern als Schmarotzer jenes Spuren folgend. Beide verleugnen ihren Ursprung nicht: der Dingo, nach *Studer* ein „Pariahund", zeigt die nächste Verwandtschaft mit den südasiatischen Wildhunden, der australische Eingeborene mit den negerähnlichen Bewohnern der Andamanen und den indischen Dravidas, wodurch er sich als Zweig vom großen Negerstamme (Homo niger) zu erkennen gibt. Dieser mit dem europäischen Homo primigenius verwandten, durch die Tropensonne dunkel gefärbten Rasse haben offenbar die ältesten Menschenhorden angehört, die sich über alles erreichbare und bewohnbare Land ergossen und zuerst den Südrand des Erdkreises erreicht haben; denn nicht nur die Urbewohner von Australien, Inselindien, Südasien und Afrika, sondern auch die ältesten menschlichen Bewohner der Südspitze von Amerika[1]) sind langköpfig und von negerartiger Leibesbildung. Auch in unserm Weltteil, dem alten Verbreitungszentrum solcher Volkswellen, treten nach Funden in Belgien, an der Riviera, in Westfrankreich und der Schweiz, sowie nach den Forschungen von *Verneau*, *Gaudry*, *Hervé* und *Schenk*[2]) ihre Spuren immer unzweideutiger zutage.

Die „Sonderung der Australier in Varietäten, welche gleichsam die Hauptrassen der Menschheit vorbereiten", ist eine Voraussetzung, die ein mit dem Leibesbau, den Lebens- und Entwicklungsgesetzen des Menschen vertrauter Forscher nicht gemacht haben würde. Wären die den Erdball bevölkernden Menschenhorden von Australien ausgegangen, so müßten sich bei der Auswanderung alle auf der schmalen Halbinsel York zusammengedrängt und hier durch wahllose Vermischung und Kreuzung etwa entstandene Unterschiede wieder verwischt haben. Daß

Abrollung, Verkittung fossiler Knochen spielt mit Hülfe des Wassers der Zufall oft eine große Rolle.

[1]) *Verneau*, Les anciens Patagons, Monaco 1903.

[2]) *Verneau*, Les fouilles du Prince de Monaco aux Baoussé-Roussé, un nouveau type humain. L'Anthropologie XIII, 1902. — *Gaudry*, Contribution à l'histoire des hommes fossiles. L'Anthr. XIV, 1903. — *Hervé*, Crânes néolith. armoric. de type négroïde, Bull. Sol. d'Anthr. de Paris, 1903. Besprochen von *Verneau* in L'Anthr. XV, 3/4. — *Schenk*, Les sépultures et les populations préhistoriques de Chamblandes. Bull. Soc. Vaud. de sc. nat. 1903. — Vergl. m. Berichte in d. Naturwiss. Wochenschr., N. F., II, 15, und im Globus LXXXIII, 24, 1903. — Ein zusammenfassender Aufsatz „Urgeschichtliche Neger in Europa", von mir für den Globus geschrieben, wird demnächst erscheinen.

Digitized by Google

man heute „innerhalb der Australier ein helleres straffhaariges und ein dunkleres kraushaariges Element unterscheiden" kann, erklärt sich zur Genüge durch Blutmischung mit Malaien, Chinesen und wohl auch mit Weißen.

Wie schon eingangs erwähnt, kommen archäologische Gründe für die Frage nach der Urheimat des Menschen wenig in Betracht, da dieser zuerst gar keine Werkzeuge hatte und sich vielleicht jahrtausendelang mit vom Boden aufgerafften Stöcken oder Steinen begnügte. Übrigens sind ja die allereinfachsten und rohesten Steingeräte in Westeuropa gefunden worden. Waffen, wie Wurfkeule, Schleuderstock, Bogen, Lanze, infolge des Bedürfnisses erfunden, sind oder waren Gemeingut der Menschheit; jedenfalls sind sie dort älter, wo sie vor Jahrtausenden im Gebrauch waren, als wo sie es jetzt noch sind.

Von keinerlei Beweiskraft, weil anatomisch unmöglich, ist die mit *Klaatsch* „gemeinsam" versuchte, insbesondere von diesem vertretene Erklärung des aufrechten Gangs und der Gestaltung des menschlichen Fußes aus der den Australiern eigentümlichen „Gewohnheit, hochstämmige Bäume zu erklettern". Es war mir immer unverständlich, wie ein Anatom von Fach auf derartige Gedanken kommen konnte, und ich finde die einzige Erklärung in dem Bestreben, etwas ganz Neues, noch nie Dagewesenes zu verkünden. Ja, meine Herren, neue Theorien aufzustellen, die sich hinterher als falsch erweisen, das ist keine Kunst, das kann jeder; den Namen eines bahnbrechenden Forschers verdient nur der, dessen überraschende Lehren die Feuerprobe wissenschaftlicher Kritik aushalten. Gegen die Klettertheorie habe ich sofort mündlich, später wiederholt schriftlich, besonders in der Besprechung des Beitrags von *Klaatsch*[1]) zu „Weltall und Menschheit", Verwahrung eingelegt. In den Zusätzen zu seinem erweiterten Kasseler Vortrag über „die Vorgeschichte des Menschen" ist *Schwalbe*, ohne meine Ausführungen gekannt zu haben, zu dem gleichen abweisenden Urteil gelangt: „Der Klettermechanismus, welchen *Klaatsch* glaubte für die Entstehung des menschlichen Fußes als ursächlich ansehen zu müssen, ist ein durchaus

[1]) Naturwiss. Wochenschr., II, 43, 1903. — Dort habe ich u. a. auch nachgewiesen, daß, selbst wenn die „Klettertheorie" richtig wäre und den Bau des menschlichen Fußes erklären könnte, die doppelte Krümmung der Wirbelsäule und die Knickung im Promontorium wegen der Lage des Schwerpunktes nur durch den aufrechten Gang verständlich wird.

Digitized by Google

künstlicher. Die *Klaatsch*'sche Hypothese ist in keiner Weise haltbar. Es bleibt also nach wie vor nichts übrig, als die eigentümliche Umbildung, welche der menschliche Fuß erfahren hat, auf den aufrechten Gang zurückzuführen, der hier zu einer Verstärkung der ersten Zehe geführt hat. Damit fällt auch *Klaatschs* Ansicht über die Entstehung der Knickung der Wirbelsäule im Promontorium. Sie sollte nach *Klaatsch* eine Folge des beim Klettern unvermeidlichen Zurücklegens des Rumpfes sein!"

Es bleiben noch die berüchtigten Fußspuren von Warnambool in Viktoria[1]) zu erwähnen übrig, von denen schon der erste europäische Berichterstatter, *Laloy*, die Befürchtung ausgesprochen, daß „sich die australischen Forscher getäuscht haben". Ich selbst habe die Gipsabgüsse und Proben des Urgesteins wiederholt untersucht, so daß ich wohl ein Urteil darüber abgeben darf, das übrigens mit dem der meisten anderen Beobachter übereinstimmt. Nach dem Gutachten des Straßburger Geologen *Bücking* ist das Gestein nicht „Sandstein", sondern Dünenkalk, aus den Gehäusen winziger Foraminiferen zusammengesetzt, eine Meeresbildung von zweifelhaftem, vielleicht nicht sehr hohem Alter. Darauf sieht man verschiedene Fährten, „vom Emu und anderen Tieren", darunter zwei, die manche Leute für menschliche Fußstapfen halten. Wären sie dies, so müßten sie ihrer Kleinheit wegen von Zwergen, die in Australien nicht nachgewiesen sind, oder von Kindern herrühren; sie zeigen aber keinerlei den Menschenfuß kennzeichnende Merkmale — insbesondere fehlt der Abdruck der bei wilden Völkern meist abstehenden großen Zehe — und sind daher auch als Tierfährten, etwa von einem kleinen Känguruh, anzusprechen. Die flachen, zum Teil als „Gesäßabdrücke" gedeuteten Spuren können durch liegende Tiere hervorgebracht sein.

Für den verständnisvollen Kenner der Tierverbreitung und der Menschenrassen von vornherein unmöglich, hat selbstverständlich die australische — „Hypothese" kann man sie nicht wohl nennen; darunter verstehe ich eine Vermutung, die etwas für

[1]) Science of man and Australian anthropological Journal, Sydney 1898. Von *Laloy* in seinem Aufsatz „Der Tertiärmensch", Zentralbl. f. Anthr. IV, 2, 1899, erwähnt. — Dazu *E. Schmidt*, Globus LXXXIV, 18, *Hagen*, Frkf. Ztg., Abendbl. 27. Okt. 1903, im Globus LXXXV, 16, *Alsberg*, Globus LXXXV, 7, u. Frkf. Ztg. 271, 1904. — Vergl. auch m. angeführten Vortrag über „Anthropologische Neuigkeiten".

Digitized by Google

sich hat, vorläufig aber weder bewiesen noch widerlegt werden kann — Theorie einer streng sachlichen Prüfung nicht standhalten können, und *Tönniges* tut ihr in dem erwähnten Aufsatz zu viel Ehre an, wenn er sagt, daß „wissenschaftliche Grundlagen" ihr einen „gewissen Rückhalt verleihen". Auch in diesem Kampfe stand ich zuerst vollständig allein, doch finde ich mehr und mehr Nachfolger, so außer *Schwalbe* neuerdings auch *Rhumbler*[1]) in Göttingen. Ein so zähes Leben wie die asiatische Herkunft der Arier wird die australische Irrlehre nicht haben.

Voraussagen, meine Herren, ist, wie Sie wissen, eine gefährliche Sache, und schon mancher ist durch die Ereignisse Lügen gestraft worden. Trotzdem wage ich in diesem Fall zu behaupten, daß *Klaatsch* den eigentlichen Zweck seiner Forschungsreise nicht erreichen wird: er kann aus Australien wohl allerlei wertvolle Beobachtungen über wilde Eingeborene, über die Tier- und Pflanzenwelt, vielleicht auch rassenanatomisch wichtige Knochenstücke mitbringen, „reiche Schätze" aber für die Urgeschichte des Menschen[2]) sind dort nicht „zu heben".

Keines Menschen Fuß wird je wieder das Werdeland unseres Geschlechtes, das schon die heiligen Überlieferungen der alten Inder an den Nordpol verlegt haben, betreten, der menschliche Geist aber vermag es aus feststehenden Tatsachen und einwandfreien Forschungsergebnissen zu erschließen.

Von dem vorauszusetzenden gemeinsamen Stammvater (Pithecanthropus atavus) der Großaffen und Menschen an sind auf der Menschenseite unsres Stammbaums die Stufen aufsteigender Entwicklung[3]) bezeichnet durch den auf Java gefundenen Vormen-

[1]) Korrespondenzblatt d. deutschen Gesellsch. f. Anthrop. XXXV, S.

[2]) Nach *Schötensacks* Mitteilungen ist auch nichts dergleichen gefunden worden, denn Steinwerkzeuge sprechen nicht für. Eingeborene auf niedrigster Entwicklungsstufe geradezu gegen seine Theorie.

[3]) In einem am 4. Dez. 1903 im Naturwissenschaftlich-medizinischen Verein in Straßburg gehaltenen Vortrag über „Die Stellung des Menschen im zoologischen System" (Straßb. med. Ztg., H. 1, 1904) kommt *Schwalbe* meiner Auffassung sehr nahe. „So bleibt", sagt er u. a., „eine noch nicht ausgefüllte Lücke zwischen dieser möglichen Stammform und der Form, welche sich auf der zum Menschen führenden Entwicklungsbahn nun zunächst anschließt. Es ist dies der berühmte, von *Dubois* entdeckte Pithecanthropus, von dem man Schädeldach, Femur und einige Molaren kennt, ein Prämolaris und ein Unterkieferfragment von *Dubois* noch nicht beschrieben sind. Es gehört der jüngsten Tertiärzeit an. Nach den Untersuchungen des Vortragenden gleicht das Schädeldach in seinen Formver-

Digitized by Google

schen (Proanthropus erectus), den europäischen Urmenschen (Homo primigenius), den steinzeitlichen Renntierjäger (Homo priscus) und den Kulturmenschen der Neuzeit (Homo europaeus Linné).

hältnissen noch am meisten dem des Schimpansen; nach *Dubois'* Ermittelungen steht Pithecanthropus aber durch die große räumliche Entfaltung seines Schädels (berechnete Schädelkapazität 850) und entsprechende Ausbildung des Großhirns weit über den höchstentwickelten Menschenaffen und nimmt in dieser Beziehung eine wirklich intermediäre Stellung ein. Nun ist aber sein Femur das menschenähnlichste von allen, weist auf den aufrechten Gang hin. Es muß also Pithecanthropus bereits zu den bipeden Formen gerechnet und deshalb mit dem Menschen zu der Gruppe der Hominiden vereinigt werden, welche sich von den Anthropomorphen im wesentlichen durch den aufrechten Gang unterscheiden. Am Anfang dieser bipeden zum Menschen führenden Reihe stehend, zeigt Pithecanthropus noch eine relativ geringe Entwicklung von Großhirn und Schädel. Die Kluft, welche zwischen ihm und der jetzt lebenden Menschenform, dem Homo sapiens, noch besteht, wird durch die vom Vortragenden genauer studierte zweite Menschenart (Homo primigenius oder Neandertalensis) ausgefüllt. Letzterer steht also intermediär zwischen Pithecanthropus und Homo sapiens und gehört dem älteren Diluvium an.“ In dem ungeheuren Zeitraum zwischen diesem und der Neuzeit schiebe ich als Bindeglied zwischen Homo primigenius und der höchstentwickelten lebenden Menschenrasse noch den verhältnismäßig schon recht hochstehenden Homo priscus (Race de Cro-Magnon) ein.

Digitized by Google

Über Salzbildungen in Lösungen,

insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). III.

Von

J. W. Brühl und **H. Schröder.**

Inhalt: Einleitung. — I. Desmotrope Formen der reinen, ungelösten Kamphokarbonsäureester und Acetessigester und ihrer C-Alkylderivate. — II. Lösungsmittel. — III. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Acetessigesters. — IV. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Kamphokarbonsäure-Methylesters. — V. Über die chemischen Desmotropie-Diagnostica und insbesondere das Eisenchlorid. — VI. Ergebnisse. — VII. Nachschrift von *J. W. Brühl*: Über die Desmotropie der Oxytriazole von *Dimroth*.

Einleitung.

In zwei vorhergehenden Abhandlungen[1]) wurde gezeigt, daß die Kamphokarbonsäureester und ebenso auch der Acetessigester durch Vermischen mit der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumalkoholatlösungen totale und momentan erfolgende Änderungen ihrer optischen Funktionen erfahren. Diese Erscheinungen ergaben sich als Folge chemischer Umwandlungen der als Pseudosäuren fungierenden Ester bei der Salzbildung.

Von fundamentaler Wichtigkeit ist es natürlich hierbei, ob nicht etwa der bloße Auflösungsvorgang an sich schon eine solche Änderung der optischen Funktionen hervorzubringen imstande sei, also ob auch neutrale Medien ähnliche Wirkungen auszuüben vermöchten als die salzbildenden Natriumalkoholatlösungen. Denn es ist eine bekannte Sache, daß die dieser ganzen Untersuchung zugrunde liegende optische Mischungsregel von *Biot* und *Arago*:

$$100\,N = p\,N_1 + (100 - p)\,N_{11},$$

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, diese Verhandlungen, N. F. VIII, 119 und 182 (1904).

Digitized by Google

wo N die Refraktions- oder Dispersionskonstanten, p den Prozentgehalt bedeuten, nur für Gase eine strenge Gültigkeit hat, für flüssige und feste Mischungen aber nur einen, je nach den Umständen, mehr oder weniger genau zutreffenden Näherungsausdruck darstellt. Man beobachtet infolgedessen nicht selten schon bei der bloßen Vermischung oder Auflösung von Körpern nicht unbeträchtliche Änderungen der optischen Verhältnisse auch in solchen Fällen, wo von einer eigentlichen chemischen Reaktion keine Rede sein kann. Freilich sind in solchen Fällen diese Änderungen niemals auch nur im entferntesten so groß als die von uns bei der Bildung von Salzen aus Pseudosäuren beobachteten. — Anderseits ist durch frühere Arbeiten bekannt, daß auch schon neutrale Medien, insbesondere Alkohole, beim Lösungsvorgange wahre chemische Umwandlungen bewirken [1]), welche in einzelnen Fällen auch außerordentlich rasch verlaufen können [2]), und daß unter solchen Umständen ebenfalls mehr oder weniger rasch erfolgende optische Veränderungen stattfinden.

Selbstverständlich haben wir uns daher bei der Untersuchung der Salzbildungen in alkoholischen Lösungen auch gleich die Frage nach dem Einfluß der Alkohole selbst und anderer neutraler Medien auf das spektrochemische Verhalten der genannten Ester vorgelegt, und eine experimentelle Prüfung auch nach dieser Richtung ausgeführt. Wir haben es indessen für zweckmäßig erachtet, diesen Teil unserer gleichzeitigen Untersuchung erst nachträglich und in einer besonderen Abhandlung zu erörtern, was im folgenden geschehen soll.

I. Desmotrope Formen der reinen, ungelösten Kamphokarbonsäureester und Acetessigester und ihrer C-Alkylderivate.

Vor Eintritt in alle Untersuchung über den Einfluß der verschiedenen Medien auf den Lösungsvorgang muß man sich erst in jedem einzelnen Falle über die Form des betreffenden tautomerisierbaren Körpers in unvermischtem Zustande vollständige Klarheit und Gewißheit verschaffen. Es ist nun von dem einen von uns schon mehrfach erörtert worden, daß sowohl die Acetessigester als auch die Kamphokarbonsäureester, und eben-

[1]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899].

[2]) *J. W. Brühl*, Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 31 [1900].

Digitized by Google

so ihre am Kohlenstoff substituierten Alkylderivate im reinen, ungelösten Zustande, soweit bekannt, stets einheitliche Ketoformen darstellen.[1]) Nicht der geringste experimentelle Anhalt liegt dafür vor, diese flüssigen Körper als im Gleichgewicht befindliche Gemenge der Keto- und der Enolformen zu betrachten, wie man dies wohl früher von manchen Seiten, aber ohne triftige Gründe, für flüssige tautomerisierbare Gebilde anzunehmen geneigt war. Jener Schluß auf die Einheitlichkeit der erwähnten Verbindungen gründete sich auf den in allen Fällen geführten Nachweis, daß die Molrefraktion mit den für die reine Ketoform a priori berechneten, sogenannten „theoretischen" Werten, also den mittelst der Atomrefraktionen abgeleiteten, sehr nahe übereinstimmt. Ungeachtet dessen wird, namentlich von *Knorr* und seinen Mitarbeitern, immer wieder die Lehre vorgetragen, daß alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde aus desmotropen Gemengen bestehen und unter allen Umständen bestehen müßten[2]) —, weil nämlich in einigen bestimmten Fällen solche Gleichgewichtszustände unzweifelhaft nachgewiesen worden sind. Wir wollen nun diesen Satz, welcher, obwohl als bloßer Analogieschluß durchaus unverbindlich, seltsamerweise doch immer wieder gläubige Anhänger findet, hier noch einmal von Grund aus prüfen, und zwar an einer ganzen Reihe von Objekten, an der Hand der reinen Beobachtung und ohne jegliche hypothetische Annahmen. Wir bedienen uns hierzu lediglich direkt bestimmter physikalischer Funktionen der fraglichen Körper, und zwar sowohl der Molrefraktionen $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = M$, als auch der Moldispersionen $M_{H\gamma} - M_{H\alpha}$, verzichten dagegen völlig auf die Anwendung irgendwelcher allgemeinen „theoretischen" Konstanten oder sonstiger Vergleichswerte.

In der folgenden Tabelle 1 stellen wir die Molfunktionen von drei Estern der Kamphokarbonsäure, nämlich die des Methyl-, Äthyl- und Amylesters zusammen[3]), welche wir nur mit-

[1]) *J. W. Brühl*, Zur Kenntnis des Acetessigesters, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **25**, 366 [1892]; Studien über Tautomerie, Journ. prakt. Chem. (2) **50**, 119 [1894]; Untersuchungen über Kamphokarbonsäure und ihre Abkömmlinge, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**—**37** [1891—1904].

[2]) Vergl. die letzthin wieder geäußerten Ansichten von *Knorr*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3488 [1904].

[3]) Nach unseren neuesten Messungen, Diese Verhandl. VIII, 127—128 [1904].

Digitized by Google

einander und mit den Funktionen des weiter unten angeführten äthylkamphokarbonsäuren Äthyls[1]) vergleichen. In der Tabelle 2 sind die Beobachtungsdaten für zwei Ester der Acetessigsäure, für den Methyl- und den Äthylester, und für eine ganze Reihe von C-Alkylderivaten dieser beiden Ester vereinigt.[2])

Tabelle I.

No.	Reine flüssige Ester der Kamphokarbonsäure	Formeln und Differenzen	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = M$		
			Hα	D	H_γ-Hα
1.	Kamphokarbonsaures Äthyl.	$C_{13}H_{20}O_3$	59,46	59,72	1,48
	Kamphokarbonsaures Methyl.	$C_{12}H_{18}O_3$	54,82	55,05	1,34
	Differ.	CH_2	4,64	4,67	0,14
2.	Kamphokarbonsaures Amyl.	$C_{16}H_{26}O_3$	73,25	73,58	1,81
	Kamphokarbonsaures Äthyl.	$C_{13}H_{20}O_3$	59,46	59,72	1,48
	Differ. 3 ×	CH_2	4,60	4,62	0,11
3.	Kamphokarbonsaures Amyl.	$C_{16}H_{26}O_3$	73,25	73,58	1,81
	Kamphokarbonsaures Methyl.	$C_{12}H_{18}O_3$	54,82	55,05	1,34
	Differ. 4 ×	CH_2	4,61	4,63	0,12
4.	Äthylkamphokarbonsaures Äthyl.	$C_{15}H_{24}O_3$	68,51	68,81	1,68
	Kamphokarbonsaures Äthyl.	$C_{12}H_{20}O_3$	59,46	59,72	1,48
	Differ. 2 ×	CH_2	4,53	4,55	0,10

Tabelle II.

No	Reine flüssige Ester der Acetessigsäure	Formeln und Differenzen	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = M$		
			Hα	D	H_γ-Hα
1.	Acetessigsaures Äthyl.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	0,87
	Acetessigsaures Methyl.	$C_5H_8O_3$	27,07	27,20	0,76
	Differ.	CH_2	4,73	4,76	0,11
2.	Dimethylacetessigsaures Methyl.	$C_7H_{12}O_3$	36,39	36,56	0,90
	Acetessigsaures Methyl.	$C_5H_8O_3$	27,07	27,20	0,76
	Differ. 2 ×	CH_2	4,66	4,68	0,12

[1]) Gereinigt und von den letzten Spuren kamphokarbonsauren Äthyls befreit durch partielle Verseifung: *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3621 [1902].

[2]) *J. W. Brühl*, Journ. prakt. Chem. (2), **50**, 162—163 [1894]. Nur für acetessigsaures Äthyl sind die Werte unseren neuen Bestimmungen, Diese Verhandl. VIII, 182 [1904], entnommen.

Digitized by Google

No.	Reine flüssige Ester der Acetessigsäure	Formeln und Differenzen	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = M$		
			H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
3.	Diäthylacetessigsaures Äthyl.	$C_{10}H_{18}O_3$	49,51	49,73	1,22
	Acetessigsaures Äthyl.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	0,87
	Differ. $4 \times$	CH_2	4,43	4,44	0,09
4.	Äthylacetessigsaures Äthyl.	$C_8H_{14}O_3$	40,59	40,73	1,04
	Acetessigsaures Äthyl.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	0,87
	Differ. $2 \times$	CH_2	4,40	4,39	0,09
5.	Diäthylacetessigsaures Äthyl.	$C_{10}H_{18}O_3$	49,51	49,73	1,22
	Äthylacetessigsaures Äthyl.	$C_8H_{14}O_3$	40,59	40,73	1,04
	Differ. $2 \times$	CH_2	4,46	4,50	0,09
6	Allylacetessigsaures Äthyl.	$C_9H_{14}O_3$	44,80	45,04	1,27
	Acetessigsaures Äthyl.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	0,87
	Differ.	C_3H_4	13,00	13,08	0,40
7.	Diallylacetessigsaures Äthyl.	$C_{12}H_{18}O_3$	57,92	58,24	1,73
	Allylacetessigsaures Äthyl.	$C_9H_{14}O_3$	44,80	45,04	1,27
	Differ.	C_3H_4	13,12	13,20	0,46
8.	Diallylacetessigsaures Äthyl.	$C_{12}H_{18}O_3$	57,92	58,24	1,73
	Acetessigsaures Äthyl.	$C_6H_{10}O_3$	31,80	31,96	0,87
	Differ. $2 \times$	C_3H_4	13,06	13,14	0,43

Die drei homologen Ester der Kamphokarbonsäure (Tab. 1) sind nun entweder reine Ketoformen, oder reine Enolformen, oder endlich Gemenge dieser beiden. Nun finden wir für die Zusammensetzungsdifferenz $3 \times CH_2$ zwischen Amyl- und Äthylester fast genau dreimal so große Inkremente wie für CH_2 zwischen Äthyl- und Methylester; und für $4 \times CH_2$ zwischen Amyl- und Methylester sind die Inkremente fast genau viermal so groß wie für CH_2. Schon hieraus ergibt sich mit aller Wahrscheinlichkeit, daß keine Gemenge, sondern einheitliche, reine chemische Verbindungen vorliegen. Andernfalls müßte man nämlich annehmen, daß das Mischungsverhältnis, Ketoform: Enolform, in allen drei Estern genau das gleiche sei. Denn lägen hier ungleichartige Mischungen oder Lösungen vor, so müßte sich dies bei den in den vorigen zwei Abhandlungen nachgewiesenen enormen Unterschieden in den Molrefraktionen, und ganz besonders in den Moldispersionen der Keto- und der Enolform (die Moldispersion der letzteren Form ist ungefähr $2^1/_2$mal grö-

Digitized by Google

Ber) unbedingt zu erkennen geben. Nun ist aber gewiß die Annahme genau gleichen Mischungsverhältnisses der beiden desmotropen Formen in allen drei Estern der Kamphokarbonsäure schon von vornherein mehr als unwahrscheinlich. Direkt widerlegt wird aber diese Annahme durch die Beobachtungen am vierten Vergleichspaare, und dieses beweist zugleich unmittelbar, daß die Ester der Kamphokarbonsäure nicht Enolformen sein können, sondern nur Ketoformen sind.

Denn das äthylkamphokarbonsaure Äthyl ist ein Vertreter des Typus tertiär substituierter Acetessigester, welche überhaupt nur in einer Form, der Ketoform, auftreten und nicht tautomerisierbar sind:

In der Tat ist äthylkamphokarbonsaures Äthyl genau so wie Dimethylacetessigester u. dergl. ein vollkommen neutraler Körper, unlöslich in Alkalien, ohne Eisenchloridreaktion und nicht weiter substituierbar.

Nun ergibt sich aber pro Zusammensetzungsdifferenz CH_2 zwischen äthylkamphokarbonsaurem Äthyl und kamphokarbonsaurem Äthyl wieder sehr annähernd das nämliche Inkrement für Refraktion und Dispersion, wie auch bei den drei homologen Estern der Kamphokarbonsäure. Äthylkamphokarbonsaures Äthyl und kamphokarbonsaures Äthyl sind demnach wahre Homologe, und da der erstgenannte Ester absolut sicher eine reine Ketoform ist, so sind auch das kamphokarbonsaure Äthyl und alle anderen Ester der Kamphokarbonsäure einheitliche Ketoformen.

Gehen wir jetzt zu der Betrachtung der Tabelle 2 über, so finden wir wieder für die Differenz CH_2 zwischen den zwei ersten, unzweifelhaften Homologen: dem acetessigsauren Äthyl, resp. Methyl, fast genau die nämlichen Refraktions- und Dispersionsinkremente wie für CH_2 in den homologen Estern der Kamphokarbonsäure. Bei dem zweiten und dritten Vergleichspaare sind die Inkremente für CH_2 abermals praktisch gleich. Es sind also auch die beiden tertiären Substitutionsprodukte: dimethylacetessigsauren Methyl und diäthylacetessigsaures Äthyl, ebenso wie untereinander, auch mit dem primären, nicht substituierten acetessigsauren Methyl resp. Äthyl streng homolog. Da die tertiär

Digitized by Google

substituierten Alkylderivate des Acetessigestertypus, wie schon erwähnt, zweifellos reine Ketoformen sind, müssen auch die primären, nicht substituierten Acetessigester selbst einheitliche Ketoformen sein. Das nämliche ergibt sich aber auch für die sekundär alkylierten Derivate aus den Vergleichspaaren 4 und 5. Denn ob wir das äthylacetessigsaure Äthyl mit diäthylacetessigsaurem oder mit acetessigsaurem Äthyl zusammenstellen, in jedem Falle sind wieder die Refraktions- und auch die Dispersionsinkremente für CH_2 praktisch ident. Also auch die sekundären Alkylierungsprodukte des Acetessigesters (den Kamphokarbonsäureestern vollständig entsprechend) sind reine Ketoformen.

Sehr wertvoll sind für die vorliegenden Erwägungen noch die drei letzten Vergleichspaare: 6, 7 und 8. Denn sie zeigen auch für eine ganz andere Zusammensetzungsdifferenz als CH_2, nämlich für C_3H_4 oder eigentlich $C_3H_4|=$, also bei der Substitution durch die Allylgruppe, fast ideal gleiche Refraktions- und Dispersionsinkremente zwischen acetessigsaurem, allylacetessigsaurem und diallylacetessigsaurem Äthyl. Also auch diese drei Körper sind streng homolog, und da der Diallylacetessigester sicher eine einheitliche Ketoform darstellt, so sind auch sowohl Allylacetessigester als Acetessigester einheitliche Ketoformen.

Wir halten nach alledem den Schluß: daß die primären Acetessigester ebenso wie ihre sekundären und tertiären Alkylsubstitutionsprodukte, und die Kamphokarbonsäureester, ebenso wie deren Alkylderivate, obwohl flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur reine, einheitliche Ketoformen darstellen, für strenge bewiesen. So lange in den exakten Wissenschaften Tatsachen, Maß und Zahl mehr Vertrauen genießen, als auf Analogieschlüsse gegründete Verallgemeinerungen, so lange wird der Glaubenssatz: daß alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde unter allen Umständen im Gleichgewichtszustande befindliche Gemenge sein müßten, für nichts weiter zu gelten haben als eben für ein Dogma.

II. Lösungsmittel.

In der folgenden Tabelle IIIa und IIIb sind die Konstanten der bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen benutzten Lösungsmittel zusammengestellt. Es ist zu diesen Tabellen nichts weiter zu bemerken, als daß die vorliegenden Bestimmungen mit früheren Messungen an denselben Körpern auf das vollständigste übereinstimmen.

Digitized by Google

Tabelle IIIa. Lösungsmittel.

No.		Temperatur t°	Dichte d_4^t	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
				Hα	D	Hβ	Hγ
1.	Wasser	12,80	0,99944	1,33162	1,33350	1,33757	1,34090
2.	Methylalkohol . . .	14,50	0,7980	1,32948	1,33118	1,33490	1,33801
3.	Chloroform	18,85	1,4828	1,44322	1,44572	1,45205	1,45727

Tabelle IIIb. Lösungsmittel.

No.	Formel	Mol-Gewicht P	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = M$			Mol-Refrakt. berechn. = M		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	H_2O	18,02	0,2050	0,2061	0,0052	3,695	3,714	0,093	3,712	3,623	0,091
2.	CH_3OH	32,04	0,2553	0,2565	0,0060	8,180	8,218	0,19	8,283	8,226	0,20
3.	$CHCl_3$	119,51	0,1789	0,1797	0,0049	21,38	21,48	0,58	21,51	21,55	0,60

III. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Acetessigesters.

Die nächste Tabelle IV enthält die Konstanten des in den vorher angeführten neutralen Medien gelösten Acetessigesters.

In der ersten Abteilung, IVa, sind die Prozentgehalte p an gelöstem Ester angegeben, ferner Dichte und Brechungsindices der Lösungen nebst der Beobachtungstemperatur.

Die zweite Abteilung, IVb, gibt auf der linken Seite die spezifische Refraktion N der Lösungen an. Die rechte Seite enthält die entsprechenden Werte $N_{„}$ des gelösten Esters, berechnet aus N der Lösungen und N, der zugehörigen Lösungsmittel (Tabelle IIIb links, siehe oben). Ferner sind in dieser Abteilung noch die Molfunktionen $N_{„}.P = M$ des gelösten Acetessigesters verzeichnet.

In Tabelle IVb sind außer diesen Beobachtungen für die Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien und den hieraus ermittelten Konstanten des Esters selbst, gelöst in eben denselben Medien, noch die Werte für den homogenen, flüssigen, ungelösten Acetessigester, und schließlich für die Lösungen dieses Esters in konzentriertestem äthylalkoholischem Natriumäthylat, sowie die hieraus sich ergebenden Funktionen für den in dieser Natriumäthylatlösung aufgelösten Acetessigester selbst zum Vergleiche zusammengestellt. Die Beobachtungen für den

Digitized by Google

reinen, homogenen Ester, sowie für die Lösungen desselben in Natriumäthylat sind unserer vorigen Abhandlung [1]) (Tabelle I b, S. 184, Tabelle III b, S. 185 und Tabelle IV, S. 187) entnommen. Von den Salzlösungen (Lösungen des Acetessigesters in Natriumäthylat) wurde die konzentrierteste zu den Vergleichungen gewählt, weil sie von dem Verdünnungsgrade und der Natur des Mediums (Äthylalkohol) am wenigsten abhängig ist.

Tabelle IVa. **Acetessigester** in verschiedenen Lösungsmitteln.

No.	Acetessigester	Gelöste Substanz in Prozenten p	Dichte d_4^t	Temperatur t°	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	gelöst in Wasser	6,960	1,0062	13,45	1,33884	1,34076	1,34499	1,34831
		8,895	1,0081	13,35	1,34093	1,34286	1,34715	1,35048
2.	gelöst in Methylalkohol	30,20	0,8562	18,90	1,35138	1,35325	1,35748	1,36103
		56,68	0,9177	18,10	1,37470	1,37664	1,38145	1,38542
3.	gelöst in Chloroform	22,50	1,3518	17,90	1,43714	1,43970	1,44584	1,45102
		44,61	1,2399	18,70	1,43018	1,43267	1,43876	1,44384

Tabelle IVb. **Acetessigester** in verschiedenen Lösungsmitteln.

No.	Formel	Mol.-Gewicht	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			Gelöster Ester $\frac{100N-(100-p)N_s}{p} = N_s$			$N_s \cdot P = M$		
		P	N_α	N_D	N_γ	$N_{s\alpha}$	N_{sD}	$N_{s\gamma}-N_{s\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma-M_\alpha$
1.	$C_6H_{10}O_3$ in Wasser	130,10	0,20767	0,20873	0,21291	0,2429	0,2441	0,0059	31,61	31,76	0,77
			0,20844	0,20951	0,21371	0,2434	0,2446	0,0061	31,66	31,82	0,79
2.	$C_6H_{10}O_3$ in Methylalk.		0,25219	0,25340	0,25842	0,2450	0,2463	0,0068	31,87	32,05	0,89
			0,24927	0,25042	0,25561	0,2447	0,2458	0,0066	31,83	31,98	0,86
3.	$C_6H_{10}O_3$ in Chlorof.		0,19385	0,19484	0,19919	0,2454	0,2468	0,0066	31,93	32,11	0,90
			0,20841	0,20946	0,21416	0,2451	0,2464	0,0068	31,89	32,05	0,88
4.	$C_6H_{10}O_3$		homogen			0,2444	0,2457	0,0067	31,80	31,96	0,87
5.	$C_6H_{10}O_3$ in 12,68%ig. Natriumäthylat		0,27129	0,27289	0,28029	0,2720	0,2749	0,0187	35,38	35,77	2,45

[1]) Diese Verhandlungen, N. F. VIII [1904].

Digitized by Google

Die Ergebnisse der Tabelle IV sind außerordentlich lehrreich. Beschränken wir uns zunächst auf die Betrachtung der Lösungen in den neutralen Medien, so zeigt sich, daß die Refraktionswerte N dieser Lösungen nicht nur von der Konzentration, sondern in weit höherem Maße noch von der Natur der Medien abhängig sind. Während merkwürdigerweise die Lösungen des Acetessigesters in Wasser und die in Chloroform sehr ähnliche, und bei stärkerer Konzentration sogar fast identische optische Funktionen zeigen, sind die Werte der methylalkoholischen Lösungen gänzlich verschieden und weichen um mehr als 30 Prozent ab. Die aus allen diesen sechs Lösungen ermittelten Funktionen des **gelösten Acetessigesters** sind dagegen praktisch ident; in bezug auf die Refraktionswerte erreichen die Unterschiede noch nicht 1 Prozent und liegen noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Stärker erscheinen auf den ersten Blick die Unterschiede in bezug auf die Dispersion $N_{\gamma}-N_{\alpha}$; aber in Anbetracht der äußerst kleinen Zahlenwerte dieser Differenzen, auf welche die gesamten Versuchsfehler übertragen sind, dürfen auch die Dispersionen als sehr angenähert gleich betrachtet werden. — Das nämliche Bild ergibt sich selbstverständlich in bezug auf die molaren Funktionen M resp. $M_{\gamma} - M_{\alpha}$.

Von fundamentaler Bedeutung ist nun die Tatsache, daß die Konstanten des homogenen flüssigen Acetessigesters, wie sich aus unserer Tabelle IV b ergibt, auf das genaueste übereinstimmen mit den Werten des gelösten Esters; aber nur mit denen des in den neutralen Medien: Wasser, Methylalkohol, Chloroform gelösten Esters. Denn die Funktionen des in einem alkalischen Medium, nämlich in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten Acetessigesters sind total verschieden. Diese letzteren Konstanten sind aber, wie wir wissen, die des enolisierten Esters.

Wir sehen also die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol und Chloroform, welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, in der Dielektrizitätskonstante, der latenten Verdampfungswärme, der spezifischen und der Schmelzwärme, im Dissoziations- und Jonisationsvermögen und auch in der tautomerisierenden Kraft die denkbar größten Verschiedenheiten zeigen[1]), auf das optische Verhalten des in diesen Medien gelösten Acetessigesters, bei Konzentrationsunterschieden von ca.

[1]) *J. W. Brühl*, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899].

Digitized by Google

7 bis ca. 57 Prozent, so gut wie gar keinen Einfluß ausüben. Kann man es da noch für möglich halten, daß, nach der Doktrin des Herrn *Knorr*, der Acetessigester im flüssigen, unvermischten Zustande aus einem im Gleichgewichte befindlichen Gemenge beider tautomerer Formen besteht? Ist es nicht vielmehr im allerhöchsten Grade wahrscheinlich, wenn nicht gewiß, daß in solchem Falle beim Auflösungsvorgange die so gänzlich verschiedenartigen Medialenergien der drei Lösungsmittel das labile Gleichgewicht zugunsten der einen oder der anderen Form verschieben würden? Frühere Untersuchungen[1]) haben ja gezeigt, daß sogar zweifellos einheitliche tautomerisierbare Körper, wenn sie umlagerungsfähig genug sind, auch durch neutrale Medien umgewandelt werden, was durch die Änderung der optischen Funktionen sicher zu erkennen ist. Um wieviel leichter müßten diese Medien erst in einem schon in labilem Gleichgewichte befindlichen Gemenge eine Verschiebung hervorbringen. Nichts dergleichen ist aber bei dem Acetessigester zu bemerken. Denn die optischen Funktionen des unvermischten und die des in Wasser, Methylalkohol oder Chloroform gelösten Acetessigesters in jedem beliebigen Verdünnungsgrade sind fast absolut identisch. — Wo dagegen eine tautomere Umwandlung des Acetessigesters wirklich stattfindet, nämlich bei der Lösung desselben in alkalischen Medien, da wird diese Umwandlung auch durch eine enorme Änderung der optischen Funktionen angezeigt.

Die an den Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien gemachten Erfahrungen bestätigen somit auf das vollkommenste den vorher an der Hand der Homologie begründeten Satz: daß der unvermischte Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur aus einem einheitlichen Körper besteht, und zwar aus der Ketoform. An diesem homogenen desmotropen Zustande des Acetessigesters wird durch Auflösung in neutralen Medien nichts geändert. Dagegen wird eine totale und momentan verlaufende Enolisation durch die Lösung in alkoholischem Natriumäthylat bewirkt, welche Umwandlung sich aber lediglich durch den Einfluß des alkalischen, salzbildenden Natriumäthylats vollzieht; der als neutrales Lösungsmittel dienende Alkohol ist hierbei nachgewiesenermaßen ohne jede merkliche Mitwirkung.

[1]) *J. W. Brühl*, loc. cit. und Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, a. a. O. **34**, 31 [1900].

Digitized by Google

IV. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Kamphokarbonsäure-Methylesters.

In der folgenden Tabelle V sind die Beobachtungen an Lösungen von kamphokarbonsaurem Methyl zusammengestellt nebst den hieraus abgeleiteten Funktionen des gelösten Esters. Da die Kamphokarbonsäureester in Wasser zu wenig löslich sind, wurden von neutralen Medien nur Methylalkohol und Chloroform benutzt, welche auch bei dem Acetessigester zur Anwendung gekommen waren.

Tabelle Va. **Kamphokarbonsaures Methyl** in verschiedenen Lösungsmitteln.

No.	Kamphokarbonsaures Methyl	Gelöste Substanz in Prozenten p	Dichte d_4^t	Temperatur t°	Brechungsindices n bei der Temperatur t°			
					Hα	D	Hβ	Hγ
1.	gelöst in Methylalkohol	27,20	0,8589	19,40	1,36057	1,36228	1,3 662	1,37011
		47,89	0,9150	19,40	1,38908	1,39093	1,39570	1,39956
2.	gelöst in Chloroform	20,28	1,3869	17,90	1,45501	1,45749	1,46386	1,46903
		33,69	1,3271	16,90	1,46122	1,46375	1,47015	1,47535

Tabelle Vb. **Kamphokarbonsaures Methyl** in verschiedenen Lösungsmitteln.

No.	Formel	Mol-Gewicht	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = N$			Gelöster Ester $\frac{100\,N-(100-p)\,N_1}{p} = N_m$			$N_m \cdot P = M$		
		P	N_α	N_D	N_γ	$N_{m\alpha}$	N_{mD}	$N_{m\gamma}-N_{m\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma-M_\alpha$
1.	$C_{12}H_{18}O_3$ in Methylalk.	210,18	0,25732	0,25841	0,26341	0,2627	0,2635	0,0064	55,22	55,39	1,35
			0,25853	0,25962	0,26469	0,2621	0,2630	0,0063	55,08	55,29	1,33
2.	$C_{12}H_{18}O_3$ in Chlorof.		0,19563	0,19655	0,20081	0,2615	0,2626	0,0063	54,97	55,20	1,33
			0,20685	0,20783	0,21228	0,2619	0,2631	0,0065	55,06	55,31	1,35
3.	$C_{12}H_{18}O_3$		homogen			0,2608	0,2619	0,0064	54,82	55,05	1,34
4.	$C_{12}H_{18}O_3$ in 12,35%-Natriummethylat		0,25812	0,25962	0,26738	0,2822	0,2843	0,0155	59,31	59,76	3,26

Digitized by Google

Die Tabelle Va gibt wieder den Prozentgehalt an gelöstem Ester an, sowie die bei der Temperatur t bestimmten Dichten und Brechungsindices der Lösungen.

Die Tabelle V b enthält links die Konstanten N der Lösung, rechts die Konstanten N_∞ und M des gelösten Esters. Als Serie 3 sind die Funktionen des homogenen, unvermischten Esters angeführt, und als 4. Serie die Funktionen der Lösungen dieses Esters in konzentriertestem methylalkoholischem Natriummethylat, sowie die hieraus ermittelten Funktionen des gelösten, salzbildenden Esters. Die Beobachtungsdaten der 3. und 4. Serie sind unserer ersten Abhandlung[1]) entnommen, und zwar den Tabellen I b (S. 128), IV b (S. 133) und V (S. 136).

Bei der Besprechung der in dieser Tabelle V enthaltenen Resultate können wir uns kurz fassen, denn die Versuche mit dem hier vorliegenden Kamphokarbonsäureester führen in allem Wesentlichen zu denselben Ergebnissen, wie die oben erörterten Beobachtungen an dem Acetessigester.

Wir sehen wieder die spezifische Refraktion N der Lösungen in Methylalkohol und in Chloroform von sehr verschiedenem Zahlenwerte, dagegen wieder fast identische Konstanten für den in diesen Medien **gelösten Ester** selbst. Und auch hier zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede gegenüber den Funktionen des homogenen, unvermischten Esters, welche noch nicht 1 Proz. erreichen und die Versuchsfehler nicht überschreiten. Auch die völlige Gleichheit der so sehr empfindlichen Dispersion lehrt, daß in der chemischen Beschaffenheit — dem desmotropen Zustande — des homogenen und des in neutralen Medien gelösten Kamphokarbonsäureesters gar keine Verschiedenheit besteht.

Die Lösungen des Esters in methylalkoholischem Natriummethylat (4. Serie) ergeben fast gleiche oder sehr annähernde Werte N wie die Lösungen in reinem Methylalkohol. Aber ganz anders sind die hieraus abgeleiteten Konstanten N_∞ resp. M des gelösten Esters, und zwar sind diese letzteren wieder viel, in bezug auf die Dispersion, kolossal viel größer.

Schritt für Schritt begegnen wir also bei dem Kamphokarbonsäureester denselben Verhältnissen wie bei dem Acetessigester. Der erstere entspricht den sekundären, monalkylierten Acetessigestern (Äthylacetessigester etc.), und ist wie diese unter ganz bestimmten Umständen tautomerisierbar. Aber eine solche Um-

[1]) *J. W. Brühl* und *H. Schröder*, Diese Verhandlungen, N. F., VIII [1904].

Digitized by Google

lagerung erfolgt nicht durch neutrale Medien, und die primären Acetessigester wie auch ihre sekundären Alkylderivate und die diesen entsprechenden Kamphokarbonsäureester sind sowohl im unvermischten flüssigen Zustande, wie auch gelöst in neutralen Medien reine, homogene Ketoformen. Durch Auflösung in alkoholischen Natriumalkoholaten erfolgt dagegen bei den sekundären Acetessig- und Kamphokarbonsäureestern, wie bei den primären Acetessigestern eine unmeßbar rasch verlaufende und vollständige Umwandlung des Esters, welcher Enolisationsvorgang in allen Fällen völlig unabhängig ist von der Natur und Konzentration des neutralen Lösungsmittels (Alkohols etc.) und ausschließlich dem Einfluß des alkalischen Bestandteils der Alkoholatlösung, dem salzbildenden Natriummethylat, -äthylat u. dergl. entspringt.

Nach alledem sind also sowohl die primären Acetessigester als auch ihre sekundären monalkylierten Derivate und die diesen analogen Kamphokarbonsäureester im unvermischten Zustande, wie auch gelöst in neutralen Medien, reine, homogene Ketoformen, und nicht weniger einheitliche Verbindungen als Wasser, Methylalkohol oder Chloroform.

Es mag hier auch noch daran erinnert werden, daß das elektrolytische Verhalten der primären und der alkylierten sekundären Acetessigester ebenfalls durchaus gegen die Anwesenheit der Enolform spricht. Denn diejenigen tautomerisierbaren Gebilde, welche unzweifelhaft die Enolgruppe enthalten, wie z. B. das Acetylaceton etc., sind in wässeriger Lösung, wie *M. J. Guinchant*[1]) gezeigt hat, Elektrolyte, während Acetessigester und Äthylacetessigester nach demselben Beobachter[2]) und nach den früheren Versuchen von *P. Walden*[3]) in wässerigen Lösungen keine merkliche elektrische Leitfähigkeit zeigen. Jedenfalls sind auch die Kamphokarbonsäureester, welche in Wasser sehr schwer löslich sind, nach ihrem gesamten physikalischen und chemischen Verhalten auch in anderen neutralen Medien, z. B. in Methylalkohol, Nichtleiter.

Daß auch die chemischen Eigenschaften des Acetessigesters gegen jede Beimengung der Enolform zu deuten sind, ist schon längst von *Claisen* und von *v. Pechmann* ausgesprochen

[1]) Compt. rend. **120**, 1220 [1895].
[2]) loc. cit.
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 2030 [1891].

Digitized by Google

worden. Namentlich ist hier die Einwirkung von reinem Essigsäureanhydrid bezeichnend, wobei nach *v. Pechmann*[1]) keine Acetylierung am Sauerstoff erfolgt, welche doch zu erwarten wäre, wenn dem ketoförmigen Acetessigester auch nur Spuren von Enolform beigemengt sein würden. Denn diese sollte durch Acylierung entfernt und zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes immer wieder neues Enol gebildet werden, so lange, bis allmählich aller Acetessigester in das bekannte enolförmige O-Acetat übergeführt sein würde. Es bildet sich aber tatsächlich keine sicher identifizierbare Menge davon. Dagegen liefern unzweifelhafte Enole, wie z. B. Oxymethylenverbindungen oder Phenole, mit reinem Essigsäureanhydrid die O-Acetylderivate mit größter Leichtigkeit[2]). — Ebensowenig deuten die chemischen Eigenschaften der Kampho-karbonsäureester auf die Anwesenheit auch nur spurenweiser Mengen der Enolform hin.

V. Über die chemischen Desmotropie-Diagnostica und insbesondere das Eisenchlorid.

Daß die üblichen chemischen Keton- und Aldehydreagenzien, wie Hydrazine, Hydroxylamin, Bisulfite etc. einerseits, und die Hydroxylreagenzien, wie Acylhaloide, Phenylisocyanat u. s. w. anderseits über den desmotropen Zustand eines tautomerisierbaren Gebildes keine stets zuverlässige Auskunft geben können, wird jetzt wohl von den Kennern des Tautomeriegebietes ziemlich allgemein anerkannt. Denn es ist ja oft genug nachgewiesen worden, daß ein und dieselbe tautomerisierbare Verbindung sich sowohl mit der ersten wie mit der zweiten Art von Reagenzien vollständig umzusetzen vermag. Die chemischen Reagenzien sind hiernach befähigt, sich unter geeigneten Umständen aus einem labilen, umlagerungsfähigen Gebilde diejenige desmotrope Form herzustellen, welcher sie ad hoc, d. h. zum Zwecke der betreffenden chemischen Umsetzung bedürfen. Wenn schon neutrale Lösungsmittel nachgewiesenermaßen Ketoformen in Enolformen und Enolformen in Ketoformen umzuwandeln imstande sind, so ist es nicht wunderbar, daß ein

[1]) Ann. d. Chem. **278**, 223 [1894]; vergl. auch *Dieckmann*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3371—3372 [1904].

[2]) *L. Claisen*, Bayr. Akad. Ber. **20**, 455, 463 [1890]; Ber. Deutsch. Chem. Ges. **25**, 1776 [1892]; Ann. d. Chem. **281**, 311 [1894]; vergl. auch *Dieckmann*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3370 [1904].

Digitized by Google

Ketonreagens sich aus einem leicht umwandlungsfähigen Enol ein Keton schafft und ein Enolreagens sich ebenso aus einem labilen Keton ein Enol bildet. Als Desmotropie-Diagnostica können also solche Reagenzien nur mit Vorsicht gebraucht werden, und nie können sie allein zur sicheren Entscheidung von Tautomerieproblemen hinreichen.

Auch die Säureeigenschaft ist ein nichts weniger als sicheres Kennzeichen. Denn es gibt Enole, wie z. B. manche Oxymethylenverbindungen, welche so starke Säuren sind, daß sie sich scharf titrieren lassen, Soda zerlegen, und sogar aus den Acetaten Essigsäure austreiben, und andere Enole, z. B. die homologen Oxyalkylidenverbindungen[1]), welche sich selbst in den konzentriertesten Alkalilaugen nur in ganz geringer Menge lösen, und deren Lösungen durch Wasser fast völlig hydrolytisch gespalten werden. Anderseits zeigen auch unzweifelhaft reine Ketoformen, wie eben die hier behandelten primären und sekundär substituierten Acetessigester und die Kamphokarbonsäureester saure, wenn auch nur schwach saure Eigenschaften, denn obwohl sie keine meßbare elektrische Leitfähigkeit aufweisen, röten sie doch feuchtes Lackmuspapier augenblicklich und intensiv.

Das Reagens, welches sich aber bisher der allgemeinsten Anerkennung als diagnostisches Mittel erfreute, ist das Eisenchlorid, und auch wir können uns von der Schuld, es überschätzt zu haben, nicht freisprechen.

Da die Farbreaktionen, welche Eisenchlorid mit unzweifelhaften Enolen liefert, beim Zusammentreffen dieser Reagenzien augenblicklich entstehen, so wurde man zu der Annahme verleitet, daß in den Fällen solcher mit unmeßbarer Geschwindigkeit stattfindenden Farberscheinungen auch immer Enolformen vorliegen.

Und doch sind bereits einige Beispiele bekannt, welche die Zuverlässigkeit des Eisenchlorids als Enolreagens in Frage zu stellen geeignet sind. *L. Knorr*[2]) hat nämlich ein Enol aufgefunden, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, und der eine von uns[3]) hat fast gleichzeitig gezeigt, daß ein tautomerisierbarer Körper, welcher die Eisenchloridreaktion nicht momentan liefert, nämlich der feste β-Formylphenylessigester, den sein Ent-

[1]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 761 [1904].

[2]) Ann. d. Chem. **306**, 376 [1899].

[3]) *J. W. Brühl*, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 56 [1899]; **34**, 46 ff. [1900].

Digitized by Google

decker, *W. Wislicenus*[1]), für eine Aldoform, hielt, sicher keine solche ist, sondern am wahrscheinlichsten auch ein Enol.

Man könnte nun zwar immer noch an der Ansicht festhalten, daß, wo die Eisenchloridreaktion positive Befunde ergibt, also momentan eintretende Farberscheinungen, Enolformen vorliegen. Und in diesen Fehlschluß sind schon viele Forscher verfallen. Man hat auf Grund dieser Farbenreaktion u. a. auch die primären Acetessigester und ihre sekundären monalkylierten Derivate als Enole, oder wenigstens als Gemenge von Enol- und Ketoformen ausgegeben, und der eine von uns hat für die Kamphokarbonsäureester, gelöst in gewissen Arten von Medien, nämlich in Methyl- und Äthylalkohol, eine gleich irrige Annahme ausgesprochen.

Die Kamphokarbonsäureester liefern nämlich, wenn sie sich in Benzol oder anderen schlecht dissoziierenden Medien gelöst befinden, mit benzolischer Eisenchloridlösung keine Farbreaktion. In Methyl- oder Äthylalkohol gelöst geben dagegen alle Kamphokarbonsäureester prachtvolle Färbungen sowohl mit wässerigem, als auch mit methyl- oder äthylalkoholischem Eisenchlorid. Daraus wurde dann geschlossen, daß diese Ester, in schlecht dissoziierenden Medien gelöst, gerade so wie im homogenen Zustande, reine Ketoformen bilden, dagegen in methyl- oder äthylalkoholischen Lösungen die Enolform enthalten.[2])

Jetzt, wo durch die vorstehend mitgeteilten Versuche der Nachweis erbracht worden ist, daß sowohl Acetessigester, als auch Kamphokarbonsäureester nicht nur gelöst in dem sehr schlecht dissoziiernden Chloroform, sondern auch in dem gut dissoziierenden Methylalkohol, ja sogar in wässerigen Lösungen genau so einheitlich und ketoförmig sind wie im unvermischten Zustande, jetzt ist die frühere Annahme nicht mehr haltbar. Denn da der desmotrope Zustand dieser Ester nach ihrem optischen Verhalten von der dissoziierenden Kraft der neutralen Lösungsmittel unabhängig ist und in allen Fällen die reine Ketoform erhalten bleibt, so kann für das Eintreten oder für das Versagen der Eisenchloridreaktion nicht die desmotrope Form des gelösten tautomerisierbaren Körpers und nicht die etwaige Anwesenheit fertig gebildeten Enols in diesen Lösungen das Entscheidende sein. Vielmehr geht nach der jetzigen Erweiterung

[1]) Ann. d. Chem. **291**, 147 ff. [1896].

[2]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 672 [1903].

Digitized by Google

unserer Kenntnisse aus dem gesamten Tatsachenmaterial — den Farbreaktionen mit Eisenchlorid und den optischen Beobachtungen — mit Bestimmtheit hervor, daß die genannten Lösungsmittel zunächst nicht auf den tautomerisierbaren Körper, sondern auf das Eisenchlorid in verschiedener Weise einwirken und dieses in einem Falle zu Farbreaktionen befähigen, im anderen nicht befähigen.

Die Vorgänge sind so zu erklären, daß wässerige oder methyl- resp. äthylalkoholische Lösungen das Eisenchlorid dissoziieren (hydrolisieren, alkoholysieren, jonisieren) und es in diesem Zustande erst befähigen, auf die ketoförmigen, aber tautomerisierbaren Kamphokarbonsäureester einzuwirken, sie zuvörderst zur Enolisation und dann zur Salzbildung zu veranlassen. Es ist klar, daß bei derartigen Umsetzungen sowohl die spezifische Natur des gelösten tautomerisierbaren Gebildes, der Grad seiner Labilität, als auch die spezifische Natur des Lösungsmittels und sein Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr in Betracht kommen müssen. Manche tautomerisierbaren Gebilde werden stark dissoziierender Medien und stark dissoziierten Eisenchlorids bedürfen, andere wieder werden sich schon innerhalb schwach dissoziierender Lösungsmittel unter dem Einfluß wenig dissoziierten Eisenchlorids umlagern können. Die Kamphokarbonsäureester gehören zu der erstgenannten Art. Denn in dem schlecht dissoziierenden Benzol gelöst, sind sie gegen benzolisches Eisenchlorid völlig indifferent.[1])

Aber selbst in methyl- oder äthylalkoholischen Lösungen ist die Farbreaktion bei den Kamphokarbonsäureestern, wie eine aufmerksame Beobachtung ergibt, keine ganz momentan eintretende, sondern sie erfordert Zeit, wenn auch eine unmeßbar kurze Zeit. Denn fügt man zu der Lösung eines Kamphokarbonsäureesters in Methyl- oder Äthylalkohol auf einmal eine kleine Menge in denselben Medien gelösten wasserfreien Eisenchlorids, so sieht man nicht sofort die charakteristische tief saphir- oder indigoblaue Färbung auftreten, sondern die Flüssigkeit wird zunächst nur gelblich, dann grün und erst binnen einigen Sekunden grünblau. Diese in absolut alkoholischen Lösungen ganz beständige Färbung geht erst auf Zusatz des besser dissoziierenden Wassers in die

[1]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 671 [1903].

Digitized by Google

tiefblaue Endfärbung über.[1]) Benutzt man von vornherein anstatt einer alkoholischen eine wässerige Eisenchloridlösung, so finden genau dieselben Farbwandlungen statt, und es dauert ungefähr eine Minute, bis die endgültige reine Blaufärbung entwickelt ist.[2])

Dieser Vorgang bei der Eisenchloridreaktion entspricht offenbar der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Kamphokarbonsäureester und auf tautomerisierbare Ketoformen überhaupt. Dieselben werden infolge des Einflusses des stark alkalischen Mediums zuerst katalytisch enolisiert und hierdurch zur Salzbildung befähigt, welche beiden Stadien: katalytische Umlagerung und Salzbildung hier in unmeßbar kurzer Zeit durchlaufen werden. Auch das Eisenchlorid enolisiert zunächst die in neutralen Medien gelöste Ketoform, um sie zur Bildung eines Eisensalzes zu befähigen. Und hier können sich die beiden Phasen des Vorganges, je nach der Labilität des betreffenden tautomerisierbaren Gebildes, der Medialenergie des Lösungsmittels und dem Dissoziationsgrade des Eisenchlorids, ebenfalls momentan abspielen, oder eine merkliche, wenn auch nicht meßbare, oder aber auch eine längere Zeit in Anspruch nehmen. Gerade bei den Kamphokarbonsäureestern war dies sehr deutlich erkennbar. Die in absolut alkoholischen Lösungen mit merklichem Zeitverbrauch auftretenden grünen und grünblauen Farbtöne entsprechen wahrscheinlich den Eisensalzen $R\,Fe\,Cl_2$ und $R_2Fe\,Cl$, während die in Gegenwart von Wasser entstehende tiefblaue Endfärbung wohl dem aus völlig dissoziiertem Eisenchlorid entstehenden Salze $R_3\,Fe$ zuzuschreiben sein dürfte. In Benzollösung liefert das gar nicht dissoziierte Eisenchlorid keine Farbreaktion, weil es in diesem wenig aktiven Zustande ebenso wie das energiearme Medium die zur Enolisierung der Kamphokarbonsäureester hinreichende katalytische Kraft nicht besitzt. Wird aber in dieser selben Benzollösung das Stadium der Enolisierung auf irgendeinem anderen Wege herbeigeführt, z. B. durch Eintragung von metallischem Natrium, so genügt dann auch schon die geringe Aktivität des nicht dissoziierten, benzolischen Eisenchlorids, um eine momentane Umsetzung und Bildung des tiefblauen Eisensalzes $R_3\,Fe$ herbeizuführen.[3])

[1]) *J. W. Brühl*, loc. cit.

[2]) *J. W. Brühl*, a. a. O. **35**, 3511 [1902].

[3]) *J. W. Brühl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 672 [1903].

Digitized by Google

Die Wirkungen der salzbildenden Natriumalkoholate und des salzbildenden Eisenchlorids auf tautomerisierbare Ketoformen sind also im Prinzip völlig gleich; verschieden ist nur der Grad der Reaktionsfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit. Wie der rein chemische Vorgang der Bildung eines Alkalisalzes aus einem tautomerisierbaren Körper noch durchaus nichts Sicheres darüber aussagen kann, ob dieser Körper im ungelösten Zustande oder in neutralen Medien gelöst die Ketoform oder die Enolform besitzt, so kann auch die Bildung eines gefärbten Eisensalzes hierüber nicht ohne weiteres entscheiden. Denn in dem einen wie im anderen Falle kann die zur Salzbildung erforderliche Enolform durch das Reagens selbst erst hergestellt worden sein. Ebensowenig gestattet das Ausbleiben der Eisenchloridfärbung einen bestimmten Schluß. Denn zwar können nicht tautomerisierbare ketoförmige Derivate, wie z. B. Diäthylacetessigester oder Äthylkamphokarbonsäureester niemals Salze bilden und daher auch keine Farbreaktion mit Eisenchlorid liefern, aber auch tautomerisierbare und enolförmige Gebilde sind in manchen Fällen (siehe oben), sei es nun wegen ihrer geringen Acidität oder aus irgendwelchen anderen Gründen, zur Bildung von Salzen, und insbesondere Eisensalzen, nicht disponiert.

Und so kommen wir denn zu dem endgültigen Resultate, daß das Eisenchlorid, da es sowohl mit notorischen Ketoformen reagiert, als auch mit notorischen Enolformen nicht reagiert, ebensowenig wie irgendein anderes Reagens ein zuverlässiges Diagnostikum auf desmotrope Formen darstellt.

Wir haben im vorstehenden zum erstenmal eine eingehende Analyse der so viel benutzten Eisenchloridreaktion gegeben, welche so oft zu Trugschlüssen geführt hat, weil sie eben bisher noch niemals in ihrem Wesen genau studiert und namentlich niemals zugleich mit den physikalischen Eigenschaften des Beobachtungsmaterials untersucht worden ist. Der heuristische Wert dieser so wichtigen Reaktion wird durch das Vorstehende natürlich in keiner Weise gemindert, sondern, da ihre wahre Bedeutung erkannt ist, eher gemehrt. Das Eisenchlorid wird hinfort als ein, wenn auch nicht unfehlbares, Reagens auf Tautomerisierbarkeit und Enolisationsfähigkeit zu gelten haben, aber nicht mehr als spezifisches und allgemein anwendbares Reagens auf fertig vorliegende Enolformen betrachtet werden dürfen.

Digitized by Google

VI. Ergebnisse.

1. Durch Vergleichung der optischen Funktionen der reinen, flüssigen Dialkylacetessigester und Alkylkamphokarbonsäureester — welche nicht umlagerungsfähige (untautomerisierbare) Ketoformen darstellen — mit den Funktionen der tautomerisierbaren Acetessigester, Monalkylacetessigester und Kamphokarbonsäureester wurde die absolute Homologie aller der betreffenden Derivate der Acetessigsäure resp. Kamphokarbonsäure, also auch die völlige Identität ihrer desmotropen Form, festgestellt. Alle die eben genannten tautomerisierbaren Ester sind demnach, obwohl flüssig, eben so reine und einheitliche Ketoformen, wie ihre nicht tautomerisierbaren Homologen. — Die Ansicht, daß tautomerisierbare Gebilde, wenn flüssig, stets aus im Gleichgewichtszustande befindlichen Gemengen der Keto- und der Enolform bestehen müßten, ist damit ein für allemal widerlegt.

2. Es wurden verschieden konzentrierte Lösungen des Acetessigesters in Wasser, in Methylalkohol und in Chloroform — also in sehr gut, in mäßig und in ganz schlecht dissoziierenden Medien — optisch untersucht. Hierbei ergab sich, daß der Acetessigester in allen diesen so verschiedenartigen Lösungsmitteln fast vollkommen gleiche Refraktions- resp. Dispersionswerte besitzt, und zwar die nämlichen, welche ihm auch im homogenen, ungelösten Zustande zukommen. Also auch in Lösungen in neutralen Medien besteht der Acetessigester aus der reinen Ketoform, ohne irgendwelche Andeutung, daß er etwa in wässerigen Lösungen, was am ehesten zu erwarten gewesen wäre, mehr enolförmige (optisch energiereichere) Mole gebildet hätte als in Chloroformlösung oder in methylalkoholischer Lösung. Denn gerade die wässerigen Lösungen ergaben die geringsten, die chloroformischen die höchsten Konstanten, die Abweichungen sind aber in allen Fällen so unerheblich, daß sie, noch völlig in den Grenzen der Versuchsfehler liegend, zu keinerlei Schlüssen über tautomere Umwandlungen berechtigen. — Daß solche in der Tat innerhalb neutraler Medien gar nicht stattfinden, ergibt sich in frappantester Weise aus den optischen Funktionen des wirklich umgewandelten, enolisierten Acetessigesters in seinen Lösungen in alkoholischem Natriumäthylat. Die Funktionen sind hier so total verschieden und namentlich in bezug auf die Dispersion so enorm viel größer, daß hierdurch jeg-

Digitized by Google

liche Beimengung von Enolform in den Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien, welche optisch sicher zu erkennen gewesen wäre, ausgeschlossen wird.

3. Ganz so wie der Acetessigester verhält sich auch der den sekundären, monalkylierten Acetessigestern entsprechende Kamphokarbonsäuremethylester. Gelöst in neutralen Medien und in verschiedenen Konzentrationen zeigt er praktisch durchaus gleiche optische Konstanten, welche wieder mit denen des reinen, ungelösten Esters identisch sind. Und auch hier erweisen sich die Funktionen des tatsächlich enolisierten, nämlich des in methylalkoholischem Natriummethylat gelösten Esters ganz außerordentlich verschieden und sehr viel größer als die Funktionen des homogen flüssigen oder des in neutralen Medien gelösten Esters.

Weder die Acetessigester, noch die den monalkylierten Acetessigestern analogen Kamphokarbonsäureester ändern also durch die Auflösung in den verschiedenartigsten neutralen Medien und in sehr wechselnden Verdünnungen ihre desmotrope Form bei gewöhnlicher Temperatur. Die bei der Salzbildung mittelst Alkoholatlösungen momentan erfolgende Enolisierung dieser Ester findet somit lediglich durch den Einfluß des salzbildenden Bestandteils der alkalischen Lösung statt, und ist völlig unabhängig von der Natur des neutralen Lösungsmittels.

4. Es wurde nachgewiesen, daß es kein chemisches Reagens gibt, welches als zuverlässiges Diagnostikum auf die eine oder die andere desmotrope Form eines tautomerisierbaren Körpers gelten könnte. Denn gerade so wie sich aus den unzweifelhaft ketoförmigen Acetessigestern und Kamphokarbonsäureestern das Reagens Natriumalkoholat erst die zur Salzbildung erforderliche Enolform dieser Ester katalytisch erzeugt, können dies auch andere Hydroxyl- oder Enolreagenzien tun, indem sie sich die zu der betreffenden Umsetzung geeignete Enolform ad hoc herstellen. Und dem entsprechend vermögen auch Keton- und Aldehydreagenzien aus vorliegenden umwandlungsfähigen Enolen die tautomere Keto- oder Aldoform zu bilden. — Insbesondere das wichtigste Tautomeriereagens, das Eisenchlorid, unterscheidet sich in der erwähnten Eigenschaft in nichts Wesentlichem von den anderen Reagenzien.

Eine Vergleichung der optischen Eigenschaften der Lösungen tautomerisierbarer Ketoformen in neutralen Medien mit den Eisen-

Digitized by Google

chloridreaktionen dieser Lösungen ergab speziell bei den am genauesten studierten Kamphokarbonsäureestern die Unzuverlässigkeit dieser Reaktionen. Denn in alkoholischen Medien gelöst, liefern diese Ester mit Eisenchlorid die charakteristischen Farbreaktionen der Enole, in nicht dissoziierenden Medien bleibt dagegen diese Reaktion aus, obwohl die Lösungen zufolge der optischen Analyse in einem wie im anderen Falle die reine Ketoform und gar keine Enolform enthalten. Die eingehende Untersuchung der Eisenchloridreaktion hat gerade hier bei den Kamphokarbonsäureestern den Vorgang bei der Eisenchloridreaktion erst eigentlich ganz aufgeklärt. Es folgt aus den betreffenden Beobachtungen, daß auch das Eisenchlorid die zur Farberscheinung (Eisensalzbildung) erforderliche Enolform sich aus Ketoformen katalytisch erst selbst zu erzeugen vermag, daß es aber hierzu nicht unter allen Umständen gleich befähigt ist. Je nach dem Grade der Labilität des tautomerisierbaren Objekts und der Medialenergie des betreffenden Lösungsmittels muß das Eisenchlorid mehr oder weniger aktiviert, nämlich dissoziiert werden. Wo dem Eisenchlorid die Aufgabe zufällt, verhältnismäßig stabile ketoförmige Gebilde zu enolisieren, wie gerade die Kamphokarbonsäureester, da kommt die Farbreaktion nur in den gut dissoziierenden, wässerigen oder alkoholischen Lösungsmitteln zustande, und versagt in den schlecht dissoziierenden, z. B. benzolischen Lösungen. Aber auch in diesen, also mit undissoziiertem Eisenchlorid, vollzieht sie sich, wenn eine Enolisation, z. B. durch Natrium, eingeleitet wird. Bei leichter als die Kamphokarbonsäureester umlagerungsfähigen Ketoformen wird die Reaktion daher unter Umständen auch mittelst nicht oder wenig dissoziiertem Eisenchlorid, also in schwach dissoziierenden Lösungsmitteln auftreten können.

Da das Eisenchlorid ebenso wie alle anderen Tautomereagentien imstande ist, sich die ihm entsprechende Enolform aus reinen Ketoformen katalytisch herzustellen, da es ferner in manchen Fällen aus notorischen Enolen Eisensalze zu bilden nicht geneigt ist, so kann es auch ebensowenig als zuverlässiges diagnostisches Mittel auf vorliegende, fertig gebildete Enolformen gelten. Dagegen ist und bleibt es ein schätzbares, wenn auch nicht untrügliches heuristisches Hülfsmittel zur Konstatierung von Umwandlungsvorgängen und zur Auffindung tautomerisierbarer Körper.

Digitized by Google

VII. Nachschrift von J. W. Brühl: Über die Desmotropie der Oxytriazole von Dimroth.

Eine vor kurzem erschienene Abhandlung von Herrn *Otto Dimroth* „Über desmotrope Verbindungen“ [1]) gibt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen.

Herr *Dimroth* sagt [2]) unter ausdrücklicher Bezugnahme auf meine früheren Untersuchungen über die Tautomerisation der Mesityloxydoxalsäureester [3]), indem er diesen Versuchen seine eigenen analytischen Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit bei Triazolderivaten gegenüberstellt: es ist jetzt „die Ansicht widerlegt, daß den physikalischen Hülfsmitteln ein Vorrang bei der quantitativen Bestimmung desmotrop-isomerer Formen“ (gegenüber chemisch analytischen Hülfsmitteln) „einzuräumen ist“.

Ich muß zunächst Verwahrung dagegen einlegen, jemals eine ähnliche Behauptung aufgestellt zu haben. Allerdings habe ich bei den Mesityloxydoxalsäureestern gezeigt und dies auch ausgesprochen, daß tautomere Umwandlungen in Lösungen, selbst wo sie sich ganz langsam vollziehen, optisch mit Sicherheit festzustellen, zu verfolgen, und auch dem Grade nach zu schätzen sind, was damals zum erstenmal gelungen und durch keine andere Methode zu erreichen war. Was zu jener Zeit (vor bald sechs Jahren) für die Mesityloxydoxalsäureester mit vollem Rechte gesagt werden durfte, das ist auch heute noch für diese Körper und solche von ähnlichem Typus durchaus zutreffend. Denn in solchen Fällen ist das jetzt von *Dimroth* bei der Umlagerung von gewissen Triazolderivaten benutzte titrimetrische Verfahren unbrauchbar. Ob man aber chemisch-analytische Methoden zur quantitativen Bestimmung tautomerer Umlagerungen dereinst werde heranziehen können oder nicht, darüber habe ich mich überhaupt nie geäußert, und ich fühle auch gegenwärtig keinen Beruf zu derartigen Prophezeiungen.

Hr. *Dimroth* hat nun in einem speziellen Falle, nämlich bei einem Triazolderivat, die jodometrische Bestimmung des Säuretiters nach *Mohr* dazu benutzen können, die Umwandlung des sauren Körpers in einen isomeren neutralen zu messen. Hat er damit eine neue *Methode* zum Studium der Tautomerieerschei-

[1]) Ann. d. Chem. **335**, 1 [1904].
[2]) loc. cit., S. 20.
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 1 [1899].

Digitized by Google

nungen geschaffen? Meines Dafürhaltens hat er das nicht. Denn eine „Methode" nennt man ein allgemeiner anwendbares Verfahren, nicht aber die Anwendung eines analytischen Hülfsmittels, oder irgendeines anderen, auf einen einzelnen Fall oder vielleicht auf wenige analoge Fälle. Es ist längst bekannt, daß sich gewisse desmotrope Verbindungen von saurem Charakter titrieren lassen; ein glücklicher Zufall hat nun Hrn. *Dimroth* einen Körper dieser Art in die Hand gespielt, welcher eine so starke Säure ist, daß er sich, wie die Mineralsäuren, nicht nur alkalimetrisch, sondern auch jodometrisch, also mit neutralen Reagenzien titrieren läßt, welche nicht an und für sich, wie die Alkalien, eine Umlagerung hervorrufen. Hr. *Dimroth* muß aber selbst zugeben, daß diese jodometrische Messung des Umlagerungsvorganges beschränkt ist auf desmotrope Körper von ganz exceptioneller Säurestärke, wie sie bisher bei Enolen noch nie beobachtet worden sind, und unter den tautomerisierbaren Körpern wohl seltene Ausnahmen bleiben dürften.

Die von mir eingeführte optische Methode, welche Hr. *Dimroth* der von ihm benutzten jodometrischen Titrierung gegenüberstellt, scheint mir nun einige Vorzüge zu besitzen, welche dem Titrierverfahren abgehen, und die hervorzuheben hier nützlich sein dürfte.

Zunächst ist die optische Methode der Untersuchung tautomerer Wandlungen eine ganz allgemeine, sie beschränkt sich nicht auf Säuren, sondern ist ebenso für Basen- und Neutralkörper anwendbar —, und für beliebige Lösungsmittel, sowohl neutrale als auch basische oder saure. Sie ist aber nicht nur unabhängig von dieser Art chemischer Reaktion der gelösten und der lösenden Stoffe, sondern auch von ihrem sonstigen Charakter, und für jegliche Art von Umlagerung brauchbar. Die so mannigfaltigen Tautomerieerscheinungen können aber nicht an einem desmotropen Paare erschöpfend studiert werden, auch nicht an einigen ähnlichen, mag die Reaktionsgeschwindigkeit noch so genau bestimmt werden, sondern es bedarf hierzu vor allem eines umfangreichen und auf die verschiedensten Klassen von Verbindungen sich erstreckenden Beobachtungsmaterials. Zu diesem Zwecke ist aber eine allgemein anwendbare Methode, wie eben die optische, erforderlich, und dieselbe ist daher dazu berufen, in dem wichtigen Gebiete der Chemie der tautomeren Umwandlungen noch die wertvollsten Dienste zu leisten. Es ist

Digitized by Google

auch ein Irrtum, daß die optische Methode, wie Hr. *Dimroth* anzunehmen scheint, einer genauen, quantitativen Messung nicht zugänglich wäre. Ich habe sogar schon den Weg angegeben [1]), auf welchem die Reaktionsgeschwindigkeit auf optischem Wege zu bestimmen sein wird. Zu jener Zeit war aber noch dringenderes zu erledigen, als die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, nämlich überhaupt erst den Zusammenhang zwischen der tautomerisierenden Kraft der Medien und ihren anderen Eigenschaften aufzuklären, und dieser Hauptzweck der damaligen Untersuchung ist auch ohne zahlenmäßige Messung der Reaktionsgeschwindigkeit befriedigend erreicht worden. [2])

Einer sehr wertvollen Eigenschaft der optischen Methode der Untersuchung tautomerer Umwandlungserscheinungen ist aber hier noch zu gedenken: nämlich ihrer Eignung zur Konstitutionsbestimmung, indem sie direkte und wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der stattfindenden Art des Bindungswechsels liefert. Dessen ist die jodometrische oder irgendwelche andere Messung der bloßen Reaktionsgeschwindigkeit von Umlagerungen vor der Hand überhaupt nicht fähig.

---

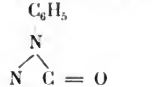
[1]) *J. W. Brühl*, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 33 [1899].

[2]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch der Legende entgegentreten, daß „in erster Linie die Anregung zum Studium der Wirkung der Lösungsmittel auf Desmotrope und Tautomere von *W. Wislicenus* ausgegangen ist" (*Dimroth*, loc. cit., S. 12). Meines Wissens rühren die ersten, allerdings nur beiläufigen Beobachtungen über den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf den Tautomerisationsvorgang von *L. Claisen* her („Beiträge zur Kenntnis der 1,3-Diketone", 1. Abhdl., Ann. d. Chem. **277**, 186, 193 u. 195 [1893]). Dann haben sich gleichzeitig und völlig unabhängig voneinander *Claisen* („Beiträge zur Kenntnis der 1,3-Diketone und verwandter Verbindungen", 2. Abhdl., loc. cit. **291**, 25 [1896], *W. Wislicenus* („Über die Isomerie des Formylphenylessigesters", a. a. O., S. 147) und *J. W. Brühl* („Spektrochemische Untersuchung des α- und des β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Äthyls", loc. cit., S. 137, und „Spektrochemische Untersuchung des α- und β-Formylphenylessigesters", ebend., S. 217) mit diesem Gegenstande beschäftigt. Der Zusammenhang der tautomerisierenden Kraft mit der dissoziierenden und dielektrischen ist von mir entdeckt und zuerst Herrn *Wislicenus* brieflich mitgeteilt worden. Ich habe diesen Zusammenhang chemischer und physikalischer Kräfteäußerungen der Lösungsmittel noch weiter verfolgt und auch für andere der wichtigsten physikalischen Eigenschaften die Korrelation zum ersten Male nachgewiesen („Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange", Zeitschr. physik. Chem. 30, 1 [1899]). Obwohl ich Prioritätsansprüchen wenig Wert beilege, möchte ich doch einer den Tatsachen widersprechenden Sagenbildung nicht stillschweigend zustimmen und habe daher die obigen chronologischen Feststellungen für nützlich erachtet.

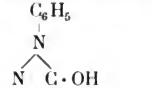
Digitized by Google

Hr. *Dimroth* nimmt freilich ohne weiteres an, daß er durch den titrimetrischen Nachweis der Abnahme der Säurestärke des einen Triazolisomeren bei der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel die Umwandlung einer Enolform in eine Ketoform nachgewiesen habe. Allein mit dieser Auffassung kann ich mich nicht einverstanden erklären.

Daß dem *neutralen* Phenyloxytriazolkarbonsäureester die ihm von *Dimroth* zugeschriebene Konstitution zukommt, halte ich allerdings auch für genügend sichergestellt, aber die Annahme, daß das *saure* desmotrop Isomere die Enolform darstellt:



neutrale Form



saure Form

scheint mir doch vorläufig noch nicht experimentell bewiesen zu sein. Der von *Dimroth* als selbstverständlich betrachtete Schluß, daß die saure Form die der neutralen Ketoform entsprechende Enolform sein müsse, ist tatsächlich nichts weiter als ein Analogieschluß, nach der neuerdings üblich gewordenen Annahme, daß tautomerisierbare Ketoformen, wie z. B. der Acetessigester, durch Salzbildung in die enolförmigen Sauerstoffsalze umgewandelt werden. Diese Annahme ist nun bisher nichts anderes gewesen als eine bloße Vermutung, experimentell bewiesen ist der Tatbestand erst durch meine in Gemeinschaft mit *Schröder* ausgeführten Untersuchungen der Salzbildung bei den Kamphokarbonsäureestern[1]) und dem Acetessigester[2]), welche Hrn. *Dimroth* noch nicht bekannt waren. Aber ich bin keineswegs geneigt, diesen Nachweis, daß die Salze der genannten Ester enolförmige Sauerstoffsalze sind, nun ohne weiteres durch einfachen Analogieschluß auf die Salze aller tautomerisierbaren Körper zu verallgemeinern. Vielmehr bin ich der Ansicht, daß die Sache in jedem besonderen, typischen Falle auch besonders zu untersuchen und experimentell nachzuweisen ist. Woher weiß nun Hr. *Dimroth*, daß in den Salzen des neutralen, als Pseudosäure fungierenden Phenyloxytriazolkarbonsäureesters,

[1]) Verhandl. d. Naturhist.-Medizin. Vereins zu Heidelberg, **8**, 119; Zeitschr. physik. Chem. **50**, 1; Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3943 [1904].

[2]) Verhandl. d. Naturhist.-Medizin. Vereins zu Heidelberg, **8**, 181 [1904].

Digitized by Google

welcher mit den Körpern des Acetessigestertypus nicht die geringste Verwandtschaft hat, das Metall an den Sauerstoff gebunden ist, und daher die zugehörige echte Säure das entsprechende Enol ist? Ich finde hierfür weder in der umfangreichen Annalenabhandlung noch in den früheren Publikationen des Hrn. *Dimroth* über diesen Gegenstand[1]) auch nur den Versuch eines experimentellen Beweises. Bedenkt man nun, daß in der neutralen Oxytriazolverbindung neben der Karbonylgruppe, welche auch im Acetessigester vorkommt, noch drei Stickstoffatome enthalten sind, welche im Acetessigester fehlen, so ist die bloße Möglichkeit — die hier gar nicht geleugnet werden soll —, daß in dem Salze das enolförmige Sauerstoffsalz vorliegen könnte, doch wohl noch nicht ganz zureichend, um die Sache damit als erledigt und bewiesen zu betrachten. Um so weniger wird man sich aber von dieser Art Argumentation befriedigt fühlen, wenn man erwägt, daß auch noch das gesamte Verhalten der beschriebenen desmotropen Triazolderivate sehr stark abweicht von dem, was bisher bei Keto-Enol-Desmotropie beobachtet worden ist, und zum Teil sogar allen bisherigen Erfahrungen geradezu widerspricht.

Zu wie zweifelhaften Ergebnissen eine solch rein formale und lediglich auf nächstliegende Analogien gegründete Schlußweise führt, möchte ich hier nur an einem Beispiele aus *Dimroths* Abhandlung illustrieren.

Aus dem Silbersalze des Phenyloxytriazolkarbonsäuremethylesters erhielt *Dimroth* mittelst Jodäthyl einen Äthyläther, und hieraus durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung einen zweiten Äthyläther, der „Phenyläthoxytriazol" genannt wird (S. 78 ff.). Den beiden Verbindungen werden ohne weiteres, durch bloßen Analogieschluß, die Formeln

beigelegt. — Diese Bilder stehen aber mit den Eigenschaften der betreffenden Körper keineswegs in Übereinstimmung.

Die beiden Äthyläther lassen sich nämlich mit alkoholischem Kali und sogar mit Natriumalkoholat kochen, ohne daß die Äthyl-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 1029, 4041 [1902].

Digitized by Google

gruppe eliminiert wird, während das Methyl des Esterkomplexes in dem ersteren Körper der Verseifung verfällt. Nun sind aber die diesen Äthyläthern zugehörigen Säuren — welche Hr. *Dimroth* für die entsprechenden Enole hält —, sehr starke Säuren. Die Sauerstoffäther der bekannten, viel schwächer sauren Enole, z. B. die des Oxymethylenkamphers, werden aber durch Alkalien sehr leicht verseift.[1]) Da nun die Sauerstoffäther der Säuren bekanntlich um so leichter verseifbar sind, je größer die Acidität der Säuren ist, hätte man bei den oben genannten beiden Äthyläthern eine ganz besonders leichte Abspaltbarkeit der Äthylgruppe zu erwarten gehabt, falls hier wirklich Sauerstoffäther vorlägen. Das gerade Gegenteil findet aber, wie gesagt, statt, und dies stimmt also durchaus nicht mit den Annahmen von *Dimroth* überein.

Die Eigenschaften der genannten beiden Äther bestätigen somit keineswegs die ihnen zugeschriebenen Formeln; aber auch die Synthese selbst, auf welche sich Hr. *Dimroth* lediglich, und zwar per analogiam, verläßt, stützt die Auffassung, daß hier Sauerstoffäther vorliegen, nicht.

Gesetzt den Fall, die zugehörigen Säuren wären in der Tat, wie *Dimroth* meint, Enole, was zwar vorläufig unerwiesen, aber möglich ist. Folgt etwa hieraus mit Notwendigkeit, daß die Äthylderivate Sauerstoffäther sein müßten? Nein, dieser allerdings nächstliegende Analogieschluß ist ganz unsicher. Denn die betreffenden aciden Körper (Enole?) enthalten nicht nur Sauerstoff, sie enthalten auch noch drei Stickstoffatome, und es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß bei der Konkurrenz um Sauerstoff und Stickstoff bei der Alkylierung das Alkyl sich sehr häufig, ja sogar fast ausnahmslos an den Stickstoff begibt. Somit ließen sich selbst für den Fall, daß die Silbersalze als enolförmige Sauerstoffsalze nachgewiesen worden wären (welcher Beweis aber noch aussteht) zum mindesten mit gleicher, wenn nicht mit größerer Berechtigung die Formeln

[1]) *L. Claisen*, Ann. d. Chem. **281**, 369 [1894].

Digitized by Google

für die beiden Äthyläther aufstellen, welche mit den chemischen Eigenschaften dieser Körper jedenfalls besser übereinstimmen als die Formulierung *Dimroths*.

Wie ersichtlich, könnte man nun weiter per analogiam zurückschließen, daß die diesen Äthyläthern zugehörigen Säuren nicht die entsprechenden Enole sind, wie Hr. *Dimroth* annimmt, sondern die entsprechenden Imide —HN—. Und das ganze singuläre chemische Verhalten dieser Säuren, insbesondere auch das Verhalten gegen die verschiedenartigen Lösungsmittel, welches insgesamt fast allem widerspricht, was man bisher bei Enolen kennen gelernt hat, würde die Auffassung zu bestätigen scheinen, daß eben nicht Enole, sondern gänzlich verschiedene Körper, nämlich saure Imidoverbindungen vorliegen. Allein diesen papiernen Schluß ziehe ich nicht; denn obgleich die Möglichkeit einer solchen Annahme nicht wohl bestritten werden könnte, so genügen doch die vorhandenen Tatsachen zu einem derartigen Analogieschluß noch nicht, ebensowenig wie sie zur Begründung der *Dimroth*schen Formulierung hinreichen.

Auch die genaue Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umlagerung der sauren Form des *Dimroth*schen Triazoloxykarbonsäureesters in die neutrale Form hat absolut nichts zur Aufklärung der Frage beigetragen. Die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit bei tautomeren Umwandlungen ist gewiß eine recht wissenswerte Sache, allein den Chemiker interessiert doch in erster Linie nicht die Geschwindigkeit solcher Reaktionen, sondern die Art und Weise, wie sie zustande kommen. Ob nun die Reaktion in der Umlagerung einer Enol- in eine Ketoform besteht, oder in einer Umwandlung ganz anderer Art, über diese Kardinalfrage kann eben die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit vorläufig gar keine Auskunft erteilen.

Es gibt aber eine Methode, welche in dieser Beziehung Aufschlüsse zu liefern vermag, und das ist gerade die optische, die spektrochemische Methode. Denn dieselbe zeigt nicht allein einen bei der Salzbildung etwa erfolgenden und sich momentan vollziehenden Bindungswechsel an, sondern, wie schon längst bekannt ist, auch die langsameren Bindungsverschiebungen, welche in neutralen Medien, und umkehrbar, sich ausführen lassen. Durch das hiermit zusammenhängende Ansteigen oder Abfallen der Refraktion, und insbesondere auch der Dispersion, werden in bezug auf die Art des Bindungswechsels Merkmale gewonnen,

Digitized by Google

welche bei der Beurteilung der chemischen Konstitution der Körper wichtige Anhaltspunkte bieten. Die spektrochemische Untersuchung wäre daher voraussichtlich auch für die Aufklärung der *Dimroth*schen Triazolverbindungen und ihrer merkwürdigen Umlagerungen von Nutzen gewesen, und das Problem, ob hier Keto-Enol-Desmotropie vorliegt, oder eine Desmotropie anderer Art, hätte sich leicht und sicher entscheiden lassen.

Heidelberg, im Dezember 1904.

Digitized by Google

Über die
Einwirkung von konzentrierter Kalilauge und konzentrierter Lösung von kohlensaurem Kali auf kohlensauren Kalk, sowie über zwei dabei entstehende Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk.

Von
O. Bütschli.

Im Jahre 1898 berichtete ich in meinem Werk „Über Strukturen" (p. 111ff. und p. 124ff.), daß bei langsamer Diffusion zweier Tropfen ganz oder halb gesättigter Lösungen von kohlensaurem Kali und Chlorcalcium (im mikroskopischen Präparat) in dem kohlensauren Kali hexagonale dünne Kristalltäfelchen und kreisrunde Scheibchen auftreten, welche durch zahlreiche Zwischenformen untereinander verbunden sind. Gleichzeitig schilderte ich eigentümliche Verwachsungsformen der Scheiben oder der Täfelchen, sowie hexagonale Säulchen, die gleichfalls sicher hierher zu gehören schienen. Eigentümliche feinkämmerige Strukturen, welche an den Tafeln und Säulchen eines der Präparate sehr schön zu beobachten waren, wurden geschildert und auf innerliche Strukturen bezogen. Die fraglichen Gebilde aber wurden als kristallinische Formen von kohlensaurem Kalk gedeutet, obgleich namentlich ihre anscheinende Inaktivität im polarisierten Licht diese Deutung etwas zweifelhaft machten (s. p. 125). Schon damals nämlich legte ich mir die Frage vor, ob die Gebilde nicht etwa nur eine kristallinische Form von kohlensaurem Kali sein könnten. Ich bemerkte in dieser Hinsicht (p. 125): „Es wurde darauf nochmals mit Wasser behandelt" (das heißt das Präparat mit den Täfelchen und Säulchen), „da die Vermutung nahe lag, daß es sich vielleicht nicht um kohlensauren Kalk handle; doch wurden die Säuren und Platten von Wasser nicht gelöst oder angegriffen, weshalb diese Kristalle doch kohlensaurer Kalk sein müssen".

Digitized by Google

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Spicula von Kalkschwämmen, 1901 (p. 276ff.), fand ich, daß bei Behandlung der Kalknadeln mit konzentrierter Kalilauge (35%) die 1898 beobachteten hexagonalen Täfelchen in großer Menge auftraten, und daß auch pulverisierter Kalkspat bei gleicher Behandlung dasselbe ergibt. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk, der bei 40° mit 35prozentiger Kalilauge behandelt wurde, ging (soweit die mikroskopische Betrachtung hierüber Aufschluß geben konnte) sogar in wenig Tagen völlig in solche Kriställchen über. Gleichzeitig aber wurde die, für die Beurteilung der fraglichen Kristalle wichtige Beobachtung gemacht, daß sie von Wasser in kurzer Zeit zersetzt werden, unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk in Form von Globuliten oder Rhomboedern. Hiermit war natürlich ihre frühere Deutung als kohlensaurer Kalk als irrig erkannt; dagegen erachtete ich es nun für wahrscheinlich, daß sie aus einem Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk bestehen müssen. Besonders betonte ich aber noch, daß sie unmöglich kohlensaures Kali sein könnten (p. 277). Genauere Untersuchung wurde in Aussicht gestellt.

Unabhängig von meinen Erfahrungen berichtete auch der Physiologe *Biedermann* kurz nach meiner Mitteilung 1901 (p. 106), daß bei Behandlung der erstentstandenen Kalkplättchen in jugendlichen Schalen der Helix pomatia (Weinbergschnecke) mit Kalilauge solche hexagonalen Täfelchen auftreten, und daß sie durch Wasser unter Bildung rhomboedrischer Kriställchen zerstört werden (von *Biedermann* als Umkristallisation aufgefaßt). Natronlauge bewirkte die Bildung ähnlicher, jedoch anscheinend rhombischer Täfelchen. *Biedermann* glaubte, daß die Bildung der hexagonalen Täfelchen „ohne weiteres beweist", daß das in der jungen Schale abgelagerte Kalksalz nicht Calciumkarbonat sein könne, sondern daß diesem ein anderes Kalksalz vorhergehe. Dies hielt er ferner dadurch für bewiesen, daß er die gleichen Kriställchen erhielt, als er etwas Dicalciumphosphat mit Kalilauge behandelte. Die Frage nach der chemischen Natur der hexagonalen Täfelchen erörterte *Biedermann* nicht näher, und da er die Zersetzung der Kristalle durch Wasser als „Umkristallisation" bezeichnete, so dürfte daraus hervorgehen, daß er über den eigentlichen Vorgang hierbei im unklaren war. Endlich meinte er, in der Bildung der charakteristischen Kriställchen eine Reaktion gefunden zu

Digitized by Google

haben, „welche es ermöglicht, noch kleinste Mengen von Calciumphosphat mit aller Sicherheit nachzuweisen".

In meinem Referat (1901) über *Biedermanns* Arbeit wies ich schon auf die Unhaltbarkeit der letzteren Meinung *Biedermanns* hin und betonte nochmals, daß es sich um ein Doppelsalz handeln müsse.

1902 (p. 183ff.) konstatierte *Biedermann* zunächst, daß der fragliche Körper sich auch reichlich bilde, wenn man den künstlich hergestellten sogenannten Gaylussit (das Doppelsalz von Calcium- und Natriumkarbonat) mit Kalilauge behandle; ebenso erhielt er ihn bei Behandlung einiger Körnchen von Chlorcalcium oder Calciumsulfat mit Kalilauge. Er gab daher auch seine frühere Meinung auf, daß die Bildung der hexagonalen Täfelchen eine Reaktion auf phosphorsauren Kalk sei, ohne jedoch mein Referat über seine Arbeit zu erwähnen. Nachdem er meine Untersuchungen von 1898 und 1901 besprochen, gelangte er zu dem Ergebnis, daß man wegen der Bildung der Kriställchen aus verschiedenen Salzen „vorläufig wohl nur von einer K—Ca-Verbindung sprechen könne, deren nähere Zusammensetzung erst durch quantitative Analyse festzustellen wäre" (p. 186). Mir scheint diese Skepsis gegenüber der von mir geäußerten Ansicht, daß es sich vermutlich um ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk handle, schwerlich gerechtfertigt. Denn da sich die fragliche Verbindung aus reinem kohlensauren Kalk und reiner Kalilauge gewinnen läßt, und da sich bei ihrer Zersetzung durch Wasser der Kalk als kohlensaurer Kalk abscheidet, so kann unmöglich eine andere Säure in ihr vorhanden sein als Kohlensäure. *Biedermanns* Skepsis war um so weniger gerechtfertigt, als er sich in dieser Arbeit eingehend mit dem Gaylussit beschäftigt, einem entsprechenden Doppelsalz aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natron, das durch Wasser in ganz gleicher Weise zersetzt wird wie die hexagonalen Täfelchen.

Nachdem diese Ergebnisse über die fraglichen Kristalltäfelchen von zwei im wesentlichen unabhängig voneinander arbeitenden Forschern erzielt worden waren und im ganzen gut übereinstimmten, mußte es Erstaunen erregen, als *O. Maas* (1904, p. 196) mit der Behauptung auftrat, daß die Angaben *Bütschlis* über die Einwirkung 35prozentiger Kalilauge auf die Kalknadeln der Spongien ganz irrig seien, indem durch die Lauge der Calcit der Nadeln gar nicht angegriffen und chemisch verändert werde, und

Digitized by Google

daß auch weder Kalkspat, noch frisch gefällter kohlensaurer Kalk von der Lauge angegriffen würden. Die Veränderungen, welche die Spongiennadeln in der Lauge erführen, beständen nur darin, daß die einheitlich, wie ein Calcitkristall, brechenden Nadeln in ein Aggregat verschieden orientierter kleiner Calcitkriställchen zerfielen, indem *Maas* die seltsame Vorstellung vertritt, daß in den intakten Nadeln, in welchen *Bütschli* organische Substanz nicht nachzuweisen vermochte, diese Calcitkriställchen in paralleler Orientierung durch eine organische Substanz verkittet würden. In der Lauge „quelle diese Substanz, und die einzelnen Partikel geraten dadurch aus ihrer Lage" (p. 197).

Die hexagonalen Täfelchen, welche *Bütschli* und *Biedermann* gefunden haben, sind nach *Maas* Kristalle von kohlensaurem Kali, die sich in Wasser rasch auflösten. Auch bei Einwirkung von Kalilauge auf Kalkspat oder frisch gefällten kohlensauren Kalk erhielt er „keine anderen Kriställchen, als sie auch auf dem leeren (sic!) Objektträger in einem Tropfen Kalilauge auftraten, nämlich Tafeln von K_2CO_3, die sich aus der Kohlensäure der Luft mit dem Ätzkali bilden" (p. 197). Dieselben Ansichten hat *Maas* etwas später, mit den gleichen Worten in meiner Gegenwart auf der Zoologenversammlung zu Tübingen vorgetragen. Ich entgegnete ihm darauf (1904, p. 200), daß seine Meinung durch die simple Tatsache, die ich und *Biedermann* festgestellt haben, daß die Kriställchen von Wasser unter Abscheidung kohlensauren Kalkes zersetzt werden, widerlegt sei. Die Tatsache, daß sich aus gewöhnlicher Kalilauge beim Stehen auf dem Objektträger ebenfalls einige Kriställchen von gleichem Aussehen abscheiden, sei mir bekannt; ich erklärte sie mir jedoch daraus, daß gewöhnliche Kalilauge nie ganz kalkfrei sei und daher zur Entstehung geringer Mengen des Doppelsalzes Veranlassung geben könne.

Maas replizierte darauf:

1. Daß seine Kristalle sich in Wasser wie K_2CO_3 aufgelöst hätten, ohne Rückstand.
2. Habe er mit „reiner Kalilauge, wie sie zur quantitativen Analyse benutzt wird", auf dem „leeren Objektträger" den Versuch wiederholt und „die gleichen Kriställchen gefunden, die ich für K_2CO_3 halten muß". Dem wäre zu entgegnen, daß das Glas des Objektträgers nicht kalkfrei ist und daher der nötige Kalk auch aus diesem entstammen kann.

Digitized by Google

3. Bei den Versuchen mit Kalkspat oder Kalknadeln und Kalilauge unter dem Deckglas träten die Kriställchen am Rand des Deckglases und im Freien am zahlreichsten und größten auf und nähmen „nach innen, wo der Kalkspat liegt, sehr schnell an Form und Zahl ab. Sie folgen also in ihrer Ausbildung der Luft, resp. der Kohlensäure, und nicht dem Kalkspat". Hierauf ist zu erwidern, daß, wenn die Kristalle ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk sind, bei ihrer Bildung aus Kali und kohlensaurem Kalk die Kohlensäure der Luft Anteil haben kann. Andererseits habe ich bei der Behandlung von Kalknadeln und Kalkspat mit Kalilauge (1901) im verschlossenen Röhrchen gefunden, daß die Hexagone sowohl den Nadeln als dem Kalkspat dicht aufgewachsen waren, ja daß sie die Fragmente des Calcits förmlich verkitteten.
4. „Daß unter besonderen Bedingungen doch ein solches Doppelsalz von K und Ca entsteht, wie es auch *Biedermann* neuerdings (1902, p. 183) beschreibt, kann ich (*Maas*) nicht bestreiten." Hierauf ist zu erwidern, daß die Bedingungen, unter welchen *Maas* die Kalknadeln oder den Calcit mit 33 % Kalilauge behandelte, genau dieselben waren, unter denen *Bütschli* und wohl auch *Biedermann* (der jedoch über die Konzentration der Kalilauge nie spricht) arbeiteten. Da nun *Maas* stets dieselben hexagonalen Täfelchen erhielt und selbst gar nicht ernsthaft zweifelte, daß es dieselben seien, welche *Bütschli* und *Biedermann* beobachteten, so liegt nicht der mindeste Grund vor, anzunehmen, daß die von *Maas* beobachteten Kriställchen etwas anderes gewesen sein könnten als die *Bütschli* schen.

Indem *Maas* die Kriställchen als kohlensaures Kali deuten will, hätte man erwarten dürfen, daß er nachzuweisen versuchte, ob denn derartige Kristalle von kohlensaurem Kali bekannt sind, resp. ob man aus Lösungen von K_2CO_3, eventuell bei Gegenwart von KHO, solche Kristalle erhalten könne. Es sind mehrere kristallinische Formen von kohlensaurem Kali mit verschiedenem Gehalt an Kristallwasser bekannt geworden (s. hierüber am Schluß dieser Abhandlung), darunter jedoch keine, welche die Kristallform der fraglichen Verbindung besitzt. Das wasserfreie kohlensaure Kali scheidet sich bekanntlich aus Lösungen nicht ab und ist auch kristallinisch nicht bekannt.

Digitized by Google

Die negativen Angaben von *Maas* über das Verhalten der Kriställchen gegen Wasser und sein zum Teil darauf sich gründendes Urteil über deren Natur kann daher nur darauf beruhen, daß er die fraglichen Kristalle in ungenügender Weise studierte, und auf Grund seiner irrigen Beobachtungen die richtigen seiner Vorgänger vorschnell für Irrtümer erklärte.

Schon im Sommer 1900 hatte ich, im Anschluß an das über die Kriställchen des Doppelsalzes in der Arbeit von 1901 Mitgeteilte, einige weitere Untersuchungen über den Gegenstand angestellt. Vor allem hatte ich schon damals festgestellt, daß bei der Zersetzung der Kristalle durch Wasser tatsächlich Kali in Lösung geht. — Unter der Beschäftigung mit anderen Aufgaben blieb die Sache liegen; erst die *Maas*'schen Angriffe veranlaßten mich, die Frage im Herbst 1904 von neuem aufzugreifen. Über diese Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden.

Bevor ich jedoch zur Besprechung meiner eigenen Untersuchungen übergehe, scheint es mir angezeigt, einige kurze Bemerkungen über seither bekannte Doppelsalze des Calciumkarbonats vorauszuschicken. Am längsten bekannt ist der sogenannte Gaylussit, der 1826 von *Boussingault* in Columbien (Lagunilla bei Merida) in Ton eingeschlossen aufgefunden wurde; seine Kristalle studierten *Cordier* (1826), *W. Phillips* (1829) und *Descloizeaux* (1843) und erkannten sie als monoklin. Die 1826 als $2\,(CaOCO_2 + NaOCO_2) + 11\,HO$ bestimmte Zusammensetzung berichtigte *Boussingault* 1843 zu $CaCO_3 + Na_2CO_3 + 5\,H_2O$.

Schon 1832 stellte *G. H. Bauer* ein entsprechendes Doppelsalz künstlich dar. Aus einer 25prozentigen Lösung von gereinigtem kristallisiertem Natriumkarbonat, das er auf pyrochemischem Weg aus Glaubersalz dargestellt hatte, fiel bei wenigen Grad über Null etwas blendend weißes Pulver aus, das aus sehr kleinen Kriställchen bestand. Die Analyse des rasch mit wenig Wasser gewaschenen Salzes ergab die Formel des Gaylussits $CaCO_3 + Na_2CO_3 + 5H_2O$. Die Lösung enthielt noch etwas Kalk, wie die Reaktion mit Oxalsäure ergab. *Bauer* erklärte sich durch diese Erfahrung das seither für unmöglich gehaltene Vorkommen von Kalk in Lösungen von kohlensaurem Natron.

H. Rose (1854) untersuchte die Verwitterung und den Wasserverlust des Gaylussits beim Erhitzen, und namentlich auch seine

Digitized by Google

Zersetzbarkeit mit Wasser. Er fand, daß das durch Erhitzen wasserfrei gemachte Salz durch Wasser, unter Abscheidung von $CaCO_3$, schneller zersetzt werde als das nicht wasserfreie. Nach 8maliger, je 24stündiger Extraktion von 2 g Gaylussit mit je 20 g Wasser war jedoch das Na_2CO_3 noch nicht ganz vollständig in Lösung gegangen, statt 0,716 g[1]) Na_2CO_3 wurden nur 0,686 erhalten.

1864 teilte *J. Fritzsche* Genaueres über die Bildung des künstlichen Gaylussit mit. Er beobachtete, daß sich beim Fällen von Chlorcalciumlösungen mit solchen von kohlensaurem Natron zuerst eine durchsichtige Gallerte bildet, die bei Verwendung hinreichend konzentrierter Lösungen zu vollständig gallertiger Erstarrung der Flüssigkeit führen kann. Bei Vermischung von 10 Volumteilen gesättigter Lösung von Na_2CO_3 (vom spezifischen Gewicht 1,185—2,000) mit 1 Teil einer Lösung von $CaCl_2$ (vom spezifischen Gewicht 1,13—1,15) bildet sich ein eben noch flüssiges, gallertiges Magma, das unter dem Mikroskop keine Spur kristallinischer Bildungen zeigt. Dieses Magma wird dann allmählich undurchsichtig, indem kleine Kristalle von Gaylussit in ihm auftreten und sich allmählich auf dem Boden sammeln. In 15 Minuten ist die Gallerte völlig geschwunden. Zuweilen scheidet sich auch etwas kohlensaurer Kalk ab, der sich später absetzt und durch Abschlämmen oder Abseien durch ein feines Tuch von den Gaylussitkristallen getrennt werden kann. Diese wurden hierauf rasch mit Wasser abgespült und von der Flüssigkeit zwischen Fließpapier befreit. Die Darstellung läßt sich mit der abgegossenen Lösung von kohlensaurem Natron durch Zusatz von entsprechenden Mengen der $CaCl_2$-Lösung mehrfach wiederholen. — Behandlung von festem gefällten kohlensauren Kalk mit konzentrierter Lösung von kohlensaurem Natron ergibt ebenfalls Gaylussit. Rhomboedrischer Calcit erleidet dagegen diese Umbildung nicht, wohl aber sphäritisches Karbonat schon großenteils in 10—12 h. Erhöhte Temperatur wirkt nachteilig auf die Umbildung der Gallerte. Die chemische Zusammensetzung der Kristalle, deren Form auch der des Gaylussits entspricht, war die dieses Minerals; ebenso zeigten sie die Zersetzung durch Wasser unter Abscheidung von körnigem $CaCO_3$.

---

[1]) Berechnet nach *Boussingault*'s (1843) Angaben, daß der Gaylussit 35,8 Na_2CO_3 enthalte: die Formel $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 5\ H_2O$ jetzt berechnet erforderte 0,732 Na_2CO_3.

Digitized by Google

Fritzsche beobachtete auch schon gut die Entstehung der Niederschlagsmembran beim Einfallen von Tropfen konzentrierter $CaCl_2$-Lösung in gesättigte Sodalösung, sowie das Auswachsen solcher Tropfen und die Bildung fädiger Ausläufer aus ihnen, ganz ähnlich wie *Traube* bei seinen Versuchen. Unter den Kristallen, mit denen sich die Niederschlagsmembran allmählich bedeckt, fand sich auch Gaylussit.

Aus *Fritzsches* Untersuchungen ergibt sich demnach, daß sich Gaylussit aus kohlensaurem Kalk bei der Einwirkung eines Überschusses von konzentrierter Sodalösung bildet.

1881 zeigte *Rammelsberg*, daß sich Gaylussit bei der technischen Gewinnung der Soda gewöhnlich reichlich aus geklärten Sodalaugen absetzt. Kleinere Kristalle finden sich im Karbonisationsturm, wo heiße Kohlensäure durch die Laugen geleitet wird. Über die Bildung dieses Doppelsalzes bei der Sodagewinnung berichteten ferner *Reidemeister* (1884) und nochmals *Rammelsberg* (1887).

Behrens (1899, p. 72) verwertet die Bildung der charakteristischen Gaylussitkristalle bei Zusatz „eines großen Übermaßes von Natriumkarbonat" zu einer kalkhaltigen Lösung als Reaktion auf Kalk. Den Gang der Bildung der Kristalle schildert er etwa so wie *Fritzsche*. Die Reaktion wird durch Gegenwart von Strontium und Baryum gestört.

Außer dem natürlich vorkommenden Gaylussit sind eine große Anzahl Doppelsalze von Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat oder Ammoniumkarbonat mit den Karbonaten von Magnesium, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink bekannt geworden. Schon 1812 entdeckte *Döbereiner* eine solche Verbindung von Ammoniumkarbonat und Magnesiumkarbonat, mit der sich auch *Favre* beschäftigte; später fand *Berzelius* ein Doppelsalz von Kaliumkarbonat und Magnesiumkarbonat, zu dem *St.-Claire Deville* (1851 und 1852) noch ein weiteres gesellte, sowie auch eine große Zahl solcher Doppelsalze von Alkalikarbonaten mit Karbonaten von Schwermetallen. Das Alkali findet sich in diesen Doppelsalzen jedoch häufig auch als saure kohlensaure Verbindung. Die Zusammensetzung der meisten dieser Salze entspricht den Formeln

$$Alk._2CO_3 + E\,CO_3 + 4\,H_2O \text{ oder}$$
$$Alk.\,H\,CO_3 + E\,CO_3 + 4\,H_2O,$$

doch finden sich auch einige Salze ohne jedes Wasser, gewisse mit 6 und 10 und einige mit 5½ Wasser, ferner der Gaylussit

Digitized by Google

mit 5 Wasser. Meist wurden diese Doppelsalze erhalten durch Eingießen einer geringen Menge der Lösung des Metallsalzes in viel konzentrierte Lösung von Alkalisesquikarbonat, die durch Kochen der Lösung von Bikarbonat mit einem Überschuß von festem Alkalibikarbonat erhalten war. Der ursprünglich flockige Niederschlag wandelt sich nach einiger Zeit in das kristallinische Doppelsalz um; es vollzieht sich also hier derselbe Prozeß, den auch *Fritzsche* bei der Darstellung des Gaylussit beobachtete.

Von historischem Interesse für den hier besprochenen Gegenstand erscheint ferner, daß schon *Liebig* (1832, p. 366) nachwies, daß konzentrierte Kalilauge beim Kochen dem Calciumkarbonat Kohlensäure entzieht. Er bemerkt hierüber: „Ätzendes Kali in konzentrierter Lösung entzieht dem kohlensauren Kalk Kohlensäure. Um sich davon zu überzeugen, koche man konzentrierte, ganz kohlensäurefreie Kalilauge einige Minuten lang mit gepulverter Kreide; die abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure lebhaft aufbrausen."

Ich gebe nun nachfolgend einen kurzen Bericht über meine neueren Erfahrungen über das fragliche Doppelsalz von Kalium- und Calciumkarbonat.

Die Beobachtung, daß sich in einem Tropfen gewöhnlicher Kalilauge (35%), der auf dem Objektträger frei aufgestellt wird, schon nach kurzer Zeit einige typische hexagonale Kristalltäfelchen des Doppelsalzes bilden, habe ich, wie gesagt, schon im Juli 1900 gemacht. Nach völligem Verdunsten des Tropfens unter einer Glocke hatten sich viele spießige Kristalle gebildet, die sich bei Wasserzusatz sofort lösten, sie sind daher jedenfalls wasserhaltiges kristallisiertes Kaliumkarbonat. Die hexagonalen Täfelchen lösten sich dagegen in Wasser nicht, sondern zersetzten sich langsam unter Abscheidung schöner Calcitrhomboeder in der Umgebung. Hieraus folgt, daß *Maas* vollständig im Irrtum ist, wenn er die in Kalilauge sich bildenden Täfelchen für Kaliumkarbonat hält.

Bekanntlich setzt sich auf dem Boden der Glasflaschen, in denen konzentrierte Kalilauge aufbewahrt wird, ein weißer, pulveriger Bodensatz ab. Dieser Bodensatz erweist sich bei der Untersuchung als die typischen hexagonalen Täfelchen des fraglichen Doppelsalzes, die häufig recht groß und gut ausgebildet sind. Ihre Zersetzung in Wasser unter den charakteristischen Erscheinungen ließ sich leicht feststellen.

Digitized by Google

Zum Zweck weiterer Untersuchungen über das Doppelsalz wurde (Oktober 1904) eine gesättigte Lösung gewöhnlicher käuflicher Pottasche kochend hergestellt und filtriert. Das Filtrat trübte sich bei der Abkühlung rasch und die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Trübung aus lauter Täfelchen des fraglichen Doppelsalzes bestand. Die Lösung wurde in einem Zylinder längere Zeit stehen gelassen, der Bodensatz darauf auf dem Saugfilter abgesaugt, einigemal mit 30% Kalilauge und schließlich bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit 95% Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet (I). Die mikroskopische Untersuchung ergibt, daß den Kriställchen ein wenig Calciumkarbonat beigemischt sein dürfte.

Von einer ganz konzentrierten Lösung der obigen Pottasche, die in der Kälte hergestellt war, wurde eine Probe, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit oxalsaurem Ammon auf Kalk geprüft. Es trat keine Trübung auf, auch nicht nach sechsstündigem Stehen. Darauf wurde ein Teil dieser Pottaschelösung im Becherglas einige Zeit gekocht, bis sich auf der Oberfläche eine Kristallhaut gebildet hatte. Diese gekochte Lösung ergab bei der Prüfung mit oxalsaurem Ammon eine Spur von Trübung, die sich nach 6 h. noch deutlicher zeigte. Auch wurde die gekochte Lösung beim Stehen ziemlich rasch mäßig trübe durch Ausscheidung von Doppelsalz. Aber auch die ungekochte Lösung erschien nach 6 h. in ihrer tiefen Region schwach getrübt und diese Trübung nahm mit der Zeit zu.

Von sogenanntem chemisch reinen Kaliumkarbonat, das ich der Güte des hiesigen chemischen Laboratoriums verdanke, wurde im Silbertiegel eine gesättigte Lösung bereitet. Die eine Hälfte derselben wurde im Silbertiegel stehen gelassen; die andere dagegen ca. fünf Minuten im Becherglas gekocht und dann stehen gelassen. In letzterem Anteil bildeten sich allmählich einige große Kristalle von wasserhaltigem Kaliumkarbonat, aber erst nach fünf Tagen zeigte sich auf dem Boden ganz wenig weißlicher Absatz des Doppelsalzes. Im Silbertiegel bildete sich trotz langen Stehens kein Doppelsalz. Die Prüfung der frischen Kaliumkarbonatlösung mit oxalsaurem Ammon ergab übrigens nach längerem Stehen Spuren von Kalk.

Aus vorstehenden Erfahrungen folgt, daß, analog den Befunden von *Bauer* (1832) an Sodalösung (die mir übrigens erst später bekannt wurden), auch aus gewöhnlicher Pottaschelösung sich geringe Mengen des Doppelsalzes beim Stehen abscheiden.

Digitized by Google

Obgleich es mir nach dem vorstehend Mitgeteilten sehr wahrscheinlich ist, daß die gesättigte Pottaschelösung beim Kochen etwas Kalk des Glases auflöst und auf diese Weise die Bildung des Doppelsalzes gefördert wird, so scheint mir diese Frage doch noch nicht genügend aufgeklärt.

Wird die gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat einige Minuten mit etwas gefälltem Calciumkarbonat gekocht und dann filtriert, so wird sie beim Abkühlen rasch trübe unter Ausscheidung von Doppelsalz.

Wurde trocknes, gefälltes Calciumkarbonat mit gesättigter Lösung von Kaliumkarbonat bei ca. 50° digeriert, so waren schon nach 24 h. große Mengen Hexagone und Säulchen des Doppelsalzes vorhanden von zum Teil recht ansehnlicher Größe. Daneben fanden sich aber auch zahlreiche kleine Rhomboeder von Calciumkarbonat, wie sie in dem verwandten kohlensauren Kalk nicht vorkamen. Hierauf wurde die Kaliumkarbonatlösung mit dem gleichen Volumen 40prozentiger Kalilauge vermischt und bei 54° im verschlossenen Gefäß weiter digeriert. In 24 h. waren sämtliche Rhomboeder von $CaCO_3$ verschwunden, und die Umwandlung des ursprünglichen Karbonats in das Doppelsalz (soweit dem Auge kenntlich) vollendet. Es wurde noch drei Tage bei 54° stehen gelassen (in verschlossener Glasdose) und darauf filtriert, mit 40% Kali und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, und schließlich bei 40° getrocknet (III, IV).

Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat, die am geeignetsten etwas festes Karbonat enthält, in kleinen Mengen allmählich Kalkwasser, so trübt sich die Lösung sofort unter Ausscheidung des Doppelsalzes. Auf diesem Wege kann man jedenfalls sehr reines Material gewinnen. Eine etwaige Beimengung von Kaliumkarbonat ist durch vorsichtige Zugabe von Wasser zu der Lösung leicht zu entfernen. Das Doppelsalz wurde schließlich abfiltriert und in der gewöhnlichen Weise gewaschen (V).

Wie ich schon 1901 mitteilte, läßt sich gefälltes Calciumkarbonat oder pulverisierter Kalkspat durch Digerieren mit 35% Kalilauge in verschlossenem Gefäß leicht in das Doppelsalz überführen. Geeigneter ist es jedoch nach den jetzigen Erfahrungen, nicht reine Kalilauge, sondern eine Mischung von gleichen Volumina Kalilauge und gesättigter Kaliumkarbonatlösung zu verwenden.

Digitized by Google

Schon bevor ich die Abhandlung von *Fritzsche* über die Darstellung des Gaylussits kannte, habe ich den von ihm eingeschlagenen Weg für die Darstellung des Kalidoppelsalzes ebenfalls gefunden. Als ich nämlich zu einer gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat sehr wenig einer zehnfach verdünnten gesättigten Lösung von Chlorcalcium setzte und schüttelte, bildete sich sofort eine Trübung, die sich aus dem Doppelsalz bestehend erwies. Wurde jedoch gleich etwas mehr der Chlorcalciumlösung zugesetzt, so trat der bekannte gallertige Niederschlag von amorphem kohlensauren Kalk auf (s. hierüber auch bei mir 1898, p. 113). Unter dem Mikroskop erscheint derselbe eigentümlich feinfaserig-blasig und verwandelt sich, wie unter dem Mikroskop schön zu verfolgen war, von außen nach innen fortschreitend, in das Doppelsalz. Es wurde daher zu der Gallerte in dem Proberöhrchen noch etwas gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat zugegeben, worauf sie sich auch bald völlig in das Doppelsalz umwandelte. Mehrere solche Versuche, in gleicher Weise ausgeführt, hatten dasselbe Ergebnis; nur verdient hervorgehoben zu werden, daß das erhaltene Doppelsalz meist weniger schön kristallinisch, sondern kristallinisch-faserig war, mit untergemischten Hexagonen. Das erhaltene Doppelsalz wurde schließlich abgesaugt, wie angegeben ausgewaschen und bei 54° getrocknet (II).

Später fand ich noch einen hierhergehörigen Versuch, welcher die Bildung des Doppelsalzes aus kohlensaurem Kalk sehr schön illustriert, und der deshalb hier mitgeteilt werden möge. Es wurde versucht, aus der durch Schütteln halbverdünnter kaltgesättigter Lösungen von kohlensaurem Kali und Chlorcalcium (gleiche Volumina) hergestellten Gallerte von amorphem kohlensauren Kalk Calcosphäriten dadurch herzustellen, daß diese Gallerte in viel halbverdünnter Lösung von kohlensaurem Kali auf dem Boden einer Glasschale verteilt wurde. Als nun eine Probe der Gallerte in der Lösung auf dem Objektträger mikroskopisch untersucht wurde, um die Umwandlung der Gallerte in die Calcosphäriten (s. hierüber bei mir 1898, p. 114) zu verfolgen, so ergab sich, daß nach etwa 15 Minuten die Umwandlung der Gallerte in sehr kleine globulitische Sphärenbildungen eintrat. Nur am äußersten Rande des Tropfens erfolgte diese Umwandlung nicht. Dagegen traten hier sehr bald die charakteristischen Scheibchen und sonstigen eigentümlichen Gestalten des Doppelsalzes auf. Es erklärt sich dies leicht daraus, daß sich die Lösung des kohlensauren

Digitized by Google

Kalis am Rande des Tropfens durch Verdunsten so konzentriert hatte, daß die Bedingungen zur Bildung des Doppelsalzes aus dem gallertigen kohlensauren Kalk gegeben waren. Interessanterweise schritt nun die Bildung des Doppelsalzes gegen das Innere des Tropfens stetig und langsam fort; es wurde also auch der schon gebildete sphärisch-globulitische kohlensaure Kalk in dem Maße, als sich die Lösung des kohlensauren Kali hinreichend konzentrierte, in das Doppelsalz umgebildet. Nach 24 h. war sämtlicher kohlensaurer Kalk des Tropfens in das Doppelsalz verwandelt.

Auf Grund dieses Versuches habe ich neuerdings noch eine etwas modifizierte Darstellung des Doppelsalzes mit bestem Erfolg versucht. Man verteilt einfach die in einem Röhrchen wie oben dargestellte feste Gallerte von amorphem kohlensauren Kalk auf dem Boden einer Glasschale in einer niederen Schicht kaltgesättigter Lösung von kohlensaurem Kali. Man läßt die Schale offen stehen, um die Konzentration der Lösung zu fördern. Schon nach wenigen Stunden ist der gallertige kohlensaure Kalk völlig in das Doppelsalz umgewandelt.

Wurde etwas chemisch reiner Ätzkalk mit gesättigter Lösung von Kaliumkarbonat zusammengerührt, so war schon nach wenigen Minuten sehr reichliche Bildung des Doppelsalzes zu beobachten. Dennoch gelang es auf diesem Wege nicht, zu einem reinen Präparat zu gelangen, indem trotz längerer Behandlung und innigem Zerreiben des Ätzkalkes mit der Lösung unveränderte gröbere Partikelchen des Kalkes verblieben. Auch mit frisch gefälltem Calciumoxydhydrat gelangen die Versuche nicht viel besser. Doch zeigte sich bei einigen dieser Versuche, die mit geringen Mengen von Calciumoxydhydrat ausgeführt wurden, daß dabei keine hexagonale Täfelchen, sondern lauter kleinere bis verhältnismäßig ansehnliche spindelförmige Kriställchen gebildet wurden. Diese Kristalle erwiesen sich, wie noch genauer darzulegen sein wird, als ein zweites Doppelsalz von Kalium- und Calciumkarbonat. Sie wurden abgesaugt, mit 35prozentiger Kalilauge und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet (B. I). — Als später versucht wurde, das frisch, kalt gefällte gallertige Calciumkarbonat mit konzentrierter Kaliumkarbonatlösung zu behandeln, wandelte sich die Gallerte auf dem Filter rasch in kristallinisches Karbonat um. Von diesem ausgewaschenen Karbonat wurde dann ein Teil mit einem Gemisch aus gleichen Teilen gesättigter Kaliumkarbonatlösung und 35pro-

Digitized by Google

zentiger Kalilauge bei 56° digeriert. Nach kurzer Zeit erwies sich das gesamte Calciumkarbonat umgewandelt, aber seltsamerweise in die beiden Doppelsalze A und B. Das Salz A bestand aus kleinen hexagonalen Täfelchen, B dagegen aus viel größeren, langgestreckten spitzen Rhomboedern.

Es wurde nun versucht, die beiden Salze durch Dekantieren mit 35prozentiger Kalilauge zu trennen. Als hierauf zu dem Teil, der die größeren Kristalle des Doppelsalzes B enthielt, Alkohol zugesetzt wurde, trat eine ziemliche Ausscheidung von K_2CO_3 ein, daher wurden die Kristalle einigemal rasch mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und bei 40° getrocknet (B II).

Beide Proben des getrockneten Doppelsalzes B zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung, daß die spitzrhomboedrischen bis spindelförmigen Kristalle oberflächlich rauh, also etwas korrodiert waren. Dies erklärt sich, wie die spätere Untersuchung ergab, daraus, daß dieses Doppelsalz von konzentrierter Kalilauge (die ja zum Auswaschen verwendet wurde) angegriffen und in das Salz A umgewandelt wird. Beim Waschen mit Kalilauge mußten daher die Kristalle etwas angegriffen werden. Wurden die Kristalle mit 35prozentiger Kalilauge unter dem Deckglas behandelt, so waren sie über Nacht sämtlich in das erste Doppelsalz (A) übergegangen. Daß es sich aber in dem Salz B nicht etwa um Calciumkarbonat handelt, geht daraus hervor, daß seine Kristalle sich im Wasser ganz ebenso zersetzen wie die von A, unter Abscheidung massenhafter Kügelchen von $CaCO_3$, die hier häufig förmliche Pseudomorphosen der ursprünglichen Kristalle bilden.

Die Beobachtung *Biedermanns* über die Bildung hexagonaler Täfelchen bei Behandlung von Dicalciumphosphat mit konzentrierter Kalilauge kann ich bestätigen. Wurde kristallinisches Dicalciumphosphat $(Ca_2H_2O_6(PO)_2 + 4\ H_2O$, erhalten durch Fällen von Chlorcalciumlösung mit wenig Lösung von phosphorsaurem Natron, so daß Chlorcalcium im Überschuß) mit 35prozentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, so waren schon in 12 h. zahlreiche hexagonale Täfelchen des Doppelsalzes A entstanden; die rhombischen Kristalltäfelchen des Dicalciumphosphats waren ganz geschwunden und durch kleine kristallinische Gebilde ersetzt, vielleicht ein Calciumoxydhydrat. Wurde hierauf das gleiche Volumen gesättigter Lösung von Kaliumkarbonat beigemischt, so war nach 24 h. bei gewöhnlicher Temperatur alles in

Digitized by Google

das Doppelsalz A umgebildet. — Amorphes Tricalciumphosphat (erhalten durch Fällen mäßig verdünnter Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, das mit ¼ Ammoniak versetzt war) wurde, fein pulverisiert, mit einem Gemisch gleicher Volumina gesättigter Kaliumkarbonatlösung und 35prozentiger Kalilauge digeriert. Schon nach 24 h. waren ziemlich viele Kriställchen des Doppelsalzes A vorhanden; doch geht die Bildung recht langsam vor sich, da nach mehreren Tagen der größte Teil des Tricalciumphosphats unverändert war.

Hiermit stimmt überein, daß ein aus dem hiesigen chemischen Laboratorium erhaltener phosphorsaurer Kalk, der völlig amorph und wohl sicher auch Tricalciumphosphat ist, bei der gleichen Behandlung, sowohl in Kälte als bei 54°, in mehreren Tagen nur Spuren des Doppelsalzes bildete, die sich eben als doppelbrechend zwischen den Partikeln des Phosphats gut erkennen ließen.

Doppelsalz A.

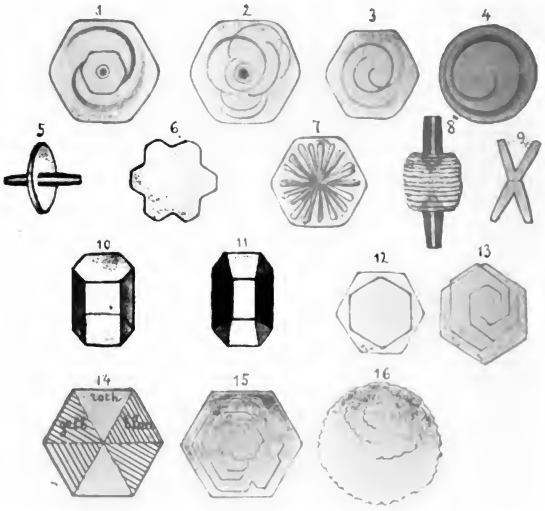
Die gewöhnliche Kristallform dieses Salzes ist die ganz niederer, regulär hexagonaler Täfelchen. Die Messung der Flächenwinkel ergab mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln für sämtliche annähernd 120°. Seltener werden die Täfelchen dicker und gehen in niedere Säulchen über, die jedoch zuweilen auch höher wie breit werden können (Fig. I, 10). Der Winkel zwischen der Basis und den Säulenflächen ist 90°. Etwas schief liegende höhere Säulchen ergeben bei mikroskopischer Betrachtung und hoher Einstellung leicht sehr irrige Bilder, die eine ganz andere Kristallform vortäuschen können (siehe Fig. I, 11). In einer der Darstellungen fanden sich auch schmale säulenförmige Kriställchen, wahrscheinlich stark verlängerte sechsseitige Säulchen, die auch untereinander, sowie mit den Hexagonen regelmäßig verwachsen können (Fig. I, 5, 8—9).

Die Säulen und von der Seite gesehene Täfelchen löschen zwischen gekreuzten Nicols in den beiden Stellungen parallel den Polarisationsebenen aus und sind stark doppelbrechend; etwas größere geben schon Farben ohne Gipsplättchen. Sie verhalten sich optisch negativ. Größere hexagonale Täfelchen zeigen in der Flächenansicht das Achsenkreuz einachsiger negativer Kristalle. Hieraus wäre zu schließen, daß es sich um hexagonale Kristalle handelt, was auch die Ansicht zweier geübter Mineralogen war, denen ich die Kristalle vorlegte. Mit dieser Auf-

Digitized by Google

fassung steht nun etwas in Widerspruch, daß nicht wenige der hexagonalen Täfelchen ziemlich lebhaft aufhellen und mit dem Gipsplättchen erster Ordnung teils blau, teils gelb erscheinen, obgleich sie, wenigstens anscheinend, ganz horizontal liegen. Möglicherweise kann diese Erscheinung damit zusammenhängen, daß, wie sofort zu erörtern sein wird, sehr häufig auf den Täfelchen

I



andere, in mehr oder weniger schiefer Richtung, aufwachsen. Seltsam ist ferner auch, daß unter den Täfelchen gelegentlich einige vorkamen, die sich zwischen gekreuzten Nicols als Drillingsbildungen erwiesen (s. Fig. I, 14) von ganz ähnlicher Beschaffenheit, wie sie bei Aragonit vorkommen.

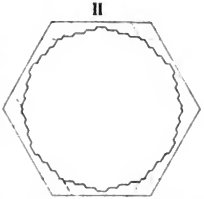
Eine der eigentümlichsten Erscheinungen, welche die Täfelchen darbieten, ist ihr häufiger Übergang in vollständig kreisrunde Scheiben. Schon 1898 (s. Fig. 35, p. 112) habe ich solche Scheiben neben den Sechsecken häufig beobachtet, und es schien mir, daß beide Formen beim Wachsen direkt ineinander übergehen können.

Digitized by Google

Meine neueren Beobachtungen lassen auch etwas besser verstehen, in welcher Weise ein solcher Übergang der Hexagone in Scheiben stattfindet. Man findet zuweilen Täfelchen, deren sechs Winkel regelmäßig durch einspringende Winkel von 120° eingeschnitten sind, wie Fig. I, 6 zeigt, indem die Säulenflächen sich entsprechend wiederholen. Durch fortgesetzte Zerteilung des Randes der Täfelchen, unter weiterer Bildung solch einspringender Winkel, wird der Rand immer feiner gekerbt oder gezähnt und der Gesamtumriß des Täfelchens damit immer kreisförmiger (s. Fig. I, 16 und die schematische Figur II). Derartige Zustände führen endlich zu völlig kreisrunden Scheiben über, deren Rand nichts mehr von Zackung erkennen läßt, sondern ganz regulär gekrümmt erscheint.

Schon 1898 schilderte ich ferner, daß auf einer oder den beiden Flächen der Täfelchen oder Scheibchen häufig eine bis zahlreiche kleinere Scheiben schief aufgewachsen sind; wobei sich diese aufgewachsenen Scheiben nicht selten in einer ganzen Anzahl konzentrischer Zonen um die Hauptachse des Täfelchens oder der Scheibe gruppieren, wodurch Gebilde entstehen, die in der Flächenansicht gefüllten Blumen sehr ähnlich sind (s. Fig. I, 2 und 1898 Fig. 35, a. u. d.). Auch *Biedermann* schilderte derartige Formen. Es ist leicht begreiflich, daß solche Gebilde bei Betrachtung in der Flächenansicht zwischen gekreuzten Nicols ein *Bertrand*'sches schwarzes Kreuz zeigen können.

II



Gelegentlich kann man auch zwei horizontal aufeinanderliegende Hexagone in um 30° verdrehter Stellung verwachsen finden (s. Fig. I, 12). Häufiger trifft man ähnliche Verwachsungen bei gleicher Orientierung, wobei sich nur die Ränder der kleineren aufgewachsenen Täfelchen etwas über die Fläche des ursprünglichen Täfelchens erheben. Dabei zeigt sich nun nicht selten die eigentümliche Erscheinung, welche in Figur 13 und 15 skizziert ist, daß nämlich die Ränder der aufgewachsenen kleineren Hexagone nicht in sich geschlossen sind, sondern spiralartig ineinandergreifen. Da nun ganz dieselben Verhältnisse sich auch bei den zu kreisrunden Scheiben gewordenen Täfelchen wiederholen, so haben diese nicht geschlossenen Ränder der aufgewachsenen Scheiben hier tatsächlich vielfach Spiralverlauf (Fig. I, 1, 3, 4); und man

Digitized by Google

kann auch nicht selten sehen, daß zwei oder mehrere solcher Spiralen ineinandergreifen (Fig. I, 2—3). Diese Spiralfiguren habe ich schon 1898 erwähnt (s. Fig. 36, p. 113), ohne sie jedoch deuten zu können.

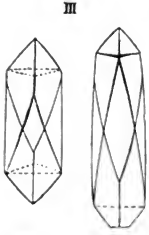
Wie schon früher (s. 1898, Fig. 35) bemerkt, trifft man auch Tafeln oder Scheiben, auf denen eine zweite senkrecht in einem Durchmesser aufgewachsen ist; hieran schließen sich solche, bei welchen mehrere bis zahlreiche Tafeln oder Scheiben, strahlig um die Hauptachse gruppiert, senkrecht aufgewachsen sind (Fig. I, 7).

Eigentümlich erscheinen schließlich solche Formen, wo im Zentrum eines Täfelchens ein langgestrecktes Säulchen senkrecht aufgewachsen ist, das auch auf der anderen Seite des Täfelchens fortgesetzt sein kann (Fig. I, 5). Indem neue Scheiben auf beiden Flächen der ersten aufwachsen, können schließlich so eigentümliche Gebilde entstehen, wie sie Figur I, 8 darstellt.

Doppelsalz B.

Dieses Salz kristallisiert in schönen spitzen Rhomboedern (Fig. III), deren Flächen jedoch gegen die beiden Pole der Hauptachse zu häufig etwas gekrümmt sind, so daß die Kristalle mehr spindelig bis wetzsteinförmig erscheinen.[1]) Die beiden Pole sind gewöhnlich durch das Auftreten eines stumpferen Rhomboeders gleicher Ordnung abgestumpft, zuweilen auch durch die Basis (III b). Die Kristalle brechen stark doppelt und geben zwischen gekreuzten Nicols lebhafte Farben. Sie verhalten sich optisch einachsig negativ.

III



a. b.

Analyse der beiden Doppelsalze.

Ich hatte die Hoffnung, daß mir zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Doppelsalze die Hülfe eines geübten Analytikers zuteil würde. Leider war dies aus verschiedenen Gründen nicht möglich, so daß ich mich endlich entschließen mußte, die analytische Untersuchung selbst vorzunehmen. Nur das Salz B I hat Herr Dr. *Ebler* auf meinen Wunsch genau analysiert; leider war dies jedoch gerade ein relativ wenig reines Präparat, so daß diese Analyse wenig Aufschlüsse gewährt. Ich bin Herrn Dr. *Ebler* für seine Bemühungen, sowie auch für seine Hülfe bei der Auffassung der Literatur zu besonderem Danke verpflichtet.

[1]) Vergleiche jedoch p. 308.

Digitized by Google

Da meine Übung im Analysieren, das ich seit langen Jahren nicht mehr betrieben habe, naturgemäß nicht groß ist, so muß ich bitten, diesen Umstand bei der Beurteilung der Ergebnisse zu berücksichtigen. Immerhin scheinen mir diese genügend, um einen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung der Doppelsalze zu gestatten. Sämtliche untersuchten Doppelsalze verloren beim Trocknen bei 100° nur sehr wenig Feuchtigkeit (A II 0,45 %, A III 0,25 %, A V = 3,18 %, B I = 3,05 %, B II = 0,85 %), woraus folgt, daß der Wasserverlust bei 100° nur von absorbierter Feuchtigkeit herrührt. (Die Salze wurden wegen ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser natürlich in sehr sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.) Da das Salz A II (siehe seine Darstellung p. 288) in größter Menge zur Verfügung stand und ferner auch wegen seiner Darstellung die größte Gewähr der Reinheit bot, so wurde es zunächst untersucht und erwies sich auch sicher als das reinste Material.

A II bei 100° getrocknet.

Wie alle Salze A schmilzt auch A II beim Erhitzen leicht und verliert dabei schon nach kurzer Zeit (2—3 Minuten) den allergrößten Teil seines Kristallwassers.

1. Angew. 0,1336.
   3 Minuten erhitzt, bis alles geschmolzen, Verlust = 0,0170 = 12,70 %
2. Angew. 0,1031.
   2 Minuten erhitzt, bis alles geschmolzen, Verlust = 0,0141 = 13,70 %
3. 0,2548 g von A II (bei 100° getrocknet) wurden mit viel Wasser in einem Becherglas 1¼ h. gekocht; der ungelöste $CaCO_3$ hierauf abfiltriert und gewogen als CaO = 0,0393 = 15,42 %
   entspricht $CaCO_3$ = 0,0702 = 27,55 %
   In dem Filtrat wurde hierauf das Kali bestimmt als K_2SO_4 = 0,1850; K_2O = 39,25 %
   entspricht K_2CO_3 = 0,1467 = 57,57 %
4. 0,3364 wurden in etwas Salzsäure gelöst, darauf der CaO durch oxalsaures Ammon gefällt und gewogen als CaO = 0,0530 = 15,75 %
   entspricht $CaCO_3$ = 0,0946 = 28,12 %

Digitized by Google

In dem Filtrat das Kali bestimmt

als K_2SO_4	= 0,2488; K_2O	= 39,98 %
entspricht K_2CO_3	= 0,1973	= 58,65 %

Hieraus folgt, daß durch Kochen mit Wasser eine völlige Zersetzung des Salzes unter Abscheidung des $CaCO_3$ stattfindet.

Gefunden wurden im Mittel aus beiden Bestimmungen

$CaCO_3$	= 27,83 %
K_2CO_3	= 58,11 %
H_2O	= 13,20 %
	99,14

Berechnet man dagegen aus den gefundenen Mengen von K_2CO_3 und $CaCO_3$ den Gehalt an Kristallwasser aus der Differenz, so ergibt sich H_2O = 14,05 %

5. Die Kohlensäure wurde mit dem *Geißler*'schen Apparat aus dem Verlust bestimmt:

a. Angew. A II 0,1517		
gefunden CO_2	= 0,0456	= 30,06 %
b. Angew. A II 0,2889		
gefunden CO_2	= 0,0884	= 30,60 %
gefunden CO_2 im Mittel		= 30,33 %

Es wurden also gefunden:

CaO	= 15,58
K_2O	= 39,62
CO_2	= 30,33
H_2O	= 13,20
	98,73

Setzt man für das Wasser die Bestimmung aus obiger Differenz, da ja bei 2—3 minutenlangem Erhitzen jedenfalls nicht alles Wasser ausgetrieben wurde, also H_2O = 14,05 %, so erhält man die Gesamtsumme von **99,58**.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht nun hinreichend genau einem Doppelsalz von der Formel 2 ($CaCO_3$) + 3 (K_2CO_3) + 6 H_2O.

Berechnet		Gefunden
CaO	15,49	15,58
K_2O	39,13	39,62
CO_2	30,44	30,33
H_2O	14,94	14,05
	100,00	99,58

Digitized by Google

Doppelsalz A No. V (aus Kalkwasser s. p. 287; bei 100° getr.).

1. Angew. 0,1226.
   Erhitzt bis geschmolzen, 1—2 Minuten, Verlust = 0,0170 = 13,87 %
   Hierauf in etwas Essigsäure gelöst, den Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und bestimmt als CaO = 0,0184
   entspricht $CaCO_3$ = 0,0428 = 26,68 %
2. Angew. 0,1646.
   Dasselbe wurde 1½ h. mit viel Wasser gekocht und der ungelöste kohlensaure Kalk hierauf bestimmt als CaO = 0,0252
   entspricht $CaCO_3$ = 0,0450 = 27,27 %

In beiden Filtraten wurde hierauf das Kali als K_2SO_4 bestimmt, doch ergab sich in beiden Fällen ein bedeutender Überschuß an Kali, auf K_2CO_3 berechnet 1. 63,21 %, 2. 62,77 %, so daß ich nur vermuten kann, daß hierbei Fehler untergelaufen sind.

Doppelsalz A No. IV bei 100° getr. (dargestellt durch Digerieren von $CaCO_3$ mit einem Gemisch von gleichen Volumina 35 % KHO- und gesättigter K_2CO_3-Lösung, s. p. 287).

1. Wasserbestimmung.
   a. Angew. 0,3882.
      3 Min. erhitzt bis geschmolzen, Verlust = 0,0490 = 12,62 %
   b. Angew. 0,7112.
      3½ Min. erhitzt bis geschmolzen = 0,0838 = 11,78 %
      Mittel des gef. H_2O = 12,20 %
2. a. Die geschmolzene Substanz von 1a in etwas Essigsäure gelöst und hierauf der Kalk durch oxalsaures Ammon gefällt und gewogen als CaO = 0,0822 = 21,17 %
      Im Filtrat das Kali bestimmt als K_2SO_4 = 0,2518
      entspricht K_2CO_3 = 0,1997 = 51,44 %
   b. Die geschmolzene Substanz von 1b in etwas Essigsäure gelöst, den Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und bestimmt als CaO = 0,1537 = 21,61 %

Digitized by Google

Hierauf im Filtrat das Kali bestimmt als $K_2SO_4 = 0{,}4698$
entspricht $K_2CO_3 = 0{,}3726 = 52{,}38\,\%$

3. Angew. 0,3978.
Die CO_2 mit dem *Geißler*'schen Apparat bestimmt $CO_2 = 0{,}1094 = 27{,}50\,\%$
Hierauf in der Lösung mit oxalsaurem Ammon den Kalk gefällt und bestimmt als $CaO = 0{,}0861 = 21{,}64\,\%$
Im Filtrat das Kali bestimmt als $K_2SO_4 = 0{,}2566$
entspricht $K_2CO_3 = 0{,}2055 = 51{,}16\,\%$

4. Angew. 0,2640.
Mit viel Wasser ca. 3 h. gekocht und den ungelösten kohlensauren Kalk bestimmt als $CaO = 0{,}0573 = 21{,}70\,\%$
Hierauf im Filtrat das Kali bestimmt als $K_2SO_4 = 0{,}1768$
entspricht $K_2CO_3 = 0{,}1402 = 53{,}10\,\%$

5. Angew. 0,4686.
Die CO_2 mit dem *Geißler*'schen Apparat bestimmt $CO_2 = 0{,}1240 = 26{,}46$
Mittel der gef. CO_2 $= 26{,}98$

Es wurden demnach gefunden im Mittel

$CaO = 21{,}65$ (aus den 3 letzten Bestimmungen)
$K_2O = 36{,}52$ (entsprechend $K_2CO_3 = 52{,}02\,\%$)
$CO_2 = 26{,}98$
$H_2O = 12{,}30$
97,45

Wenn man dagegen die gefundenen Mengen von K_2CO_3 und $CaCO_3$ in Rechnung setzt, so ergibt sich

$CaCO_3 = 38{,}66$ } erfordern $CO_2 = 15{,}91$
$K_2CO_3 = 52{,}02$ } $+ 17{,}04 = 32{,}95\ CO_2$
$H_2O = 12{,}20$
102,88

Da nun jedenfalls nicht sämtliches Wasser beim Schmelzen ausgetrieben wurde, so dürfte sich aus letzterer Zusammenstellung wohl sicher ergeben, daß sich bei Berechnung des gesamten ge-

Digitized by Google

fundenen Kalks als kohlensaurer Kalk ein Überschuß ergibt, worauf ja auch der geringere Betrag der gefundenen CO_2 hinweist, die nicht genügt für die gefundenen Mengen von CaO und K_2O. Hieraus dürfte sich ergeben, daß nicht sämtlicher Kalk an Kohlensäure gebunden, sondern ein Teil als Calciumoxydhydrat beigemischt ist. Dies ist ja auch deshalb wahrscheinlich, da bei der Bildung des Doppelsalzes durch Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf kohlensauren Kalk in verschlossenen Gefäßen das kohlensaure Kali nur dadurch entstehen kann, daß dem kohlensauren Kalk Kohlensäure entzogen wird, unter Bildung von CaH_2O_2 nach der Gleichung:

$$5\ CaCO_3 + 6\ KHO = 2\ (CaCO_3) + 3\ (K_2CO_3) + 3\ CaH_2O_2$$

Geht man von dieser sehr wahrscheinlichen Annahme aus und berechnet auf das gefundene kohlensaure Kali (52,02%) nach der Formel des Doppelsalzes A (2 $[CaCO_3]$ + 3 $[K_2CO_3]$ + 6 H_2O) die notwendigen Mengen von $CaCO_3$ und H_2O, und bringt ferner den Überschuß des gefundenen Kalks als CaH_2O_2 in Rechnung, so ergibt sich folgende wahrscheinliche Zusammensetzung des Präparats A IV.

K_2CO_3	=	52,02	erfordern CO_2	= 27,58
$CaCO_3$	=	25,08	gefunden	= 26,98
CaH_2O_2	=	10,05		
H_2O	=	13,54		
		100,69		

Dies Ergebnis scheint mir gleichfalls für die Richtigkeit der Formel 2 $CaCO_3$ + 3 K_2CO_3 + 6 H_2O zu sprechen, die wir bei A II gefunden. Das Präparat A IV enthielt demnach ca. 90% des Doppelsalzes verunreinigt mit 10% CaH_2O_2.

Doppelsalz B.

B II bei 100° getrocknet (s. Darstellung, p. 290).
Angew. = 0,2114.

1¼ h. mit viel Wasser gekocht und den ungelösten kohlensauren Kalk bestimmt als $CaO = 0{,}0479$
entspricht $CaCO_3 = 0{,}0855 = 40{,}80\%$

Im Filtrat das Kali bestimmt als $K_2SO_4 = 0{,}1532$
entspricht $K_2CO_3 = 0{,}1215 = 57{,}97\%$
98,77

Digitized by Google

B I, analysiert von Dr. *Ebler* (s. p. 289).

1. Wasserbestimmung, direkt durch Erhitzen der Substanz im Rohr und Absorption des Wassers im Chlorcalciumrohr.
   a. Angew. 0,2193.
   Gef. H_2O = 0,0068 = 3,1 %
   b. Angew. 0,1007.
   Gef. H_2O = 0,0030 = 3,0 %
   Mittel = 3,05 %

2. Kohlensäurebestimmung direkt durch Austreiben der CO_2 mit Salzsäure und deren Absorption im Natronkalkrohr.
   a. Angew. 0,3957.
   Gef. CO_2 = 0,1459 = 36,91 %
   b. Angew. 0,6015.
   Gef. CO_2 = 0,2211 = 36,76 %
   Mittel = 36,83 %

3. Bestimmung des Kalks in den salzsauren Lösungen von der CO_2-Bestimmung durch Fällen mit oxalsaurem Ammon und Bestimmung des Kalks als CaO.
   a. Gef. CaO = 0,1088 = 27,45 %
   b. Gef. CaO = 0,1632 = 27,14 %
   Mittel = 27,30 %

4. K_2O aus der Differenz von 2a und 3a, 2b und 3b und 3,05 % H_2O.
   a. K_2O = 32,59 %
   b. K_2O = 33,05 %
   Mittel = 32,82 %

Gefunden		Berechnet auf wasserfreie Substanz
H_2O =	3,05 %	
CaO =	27,30 %	28,16
K_2O =	32,82 %	33,83
CO_2 =	36,80 %	38,01
=	99,97	100,00

Digitized by Google

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß das Doppelsalz B ganz anders zusammengesetzt ist als A. Leider lag von B II, das jedenfalls viel reiner war als B I, welches längere Zeit mit Kalilauge gewaschen war und wobei der zum Auswaschen verwendete Alkohol fortgesetzt alkalisch reagierte, eine so kleine Quantität vor, daß nur die eine Bestimmung ausgeführt werden konnte.

Die für B II gefundenen Mengen von $CaCO_3$ und K_2CO_3 berechtigen zu der Annahme, daß es sich um das Doppelsalz $CaCO_3 + K_2CO_3$ handelt, denn dieses erfordert:

	Berechnet	Gefunden
$CaCO_3$ =	41,97	40,80
K_2CO_3 =	58,03	57,97
	100,00	98,77

Demnach entspräche dieses Doppelsalz den von *St.-Claire Deville* gefundenen beiden Doppelkarbonaten $Mg\,CO_3 + Na_2CO_3$ und $MgCO_3 + K_2CO_3$.

Das Präparat B I dagegen weicht von dieser Zusammensetzung sehr erheblich ab; nach der Analyse besteht es aus:

$CaCO_3$ = 50,28 % (berechnet aus 28,16 % CaO)
K_2CO_3 = 49,95 % (berechnet aus der restierenden CO_2, berechnet dagegen aus dem gef. K_2O = 49,41 %).
100,23

Wenn demnach das Doppelsalz B, wie sehr wahrscheinlich, die Formel $CaCO_3 + K_2CO_3$ besitzt, so war das Präparat B I zersetzt, indem aus einem Teil des Salzes das K_2CO_3 fortgeführt und der $CaCO_3$ zurückgeblieben war.

Da das Doppelsalz A von *Maas* für kohlensaures Kali erklärt wurde, so scheint es angezeigt, die bekannten kristallisierten wasserhaltigen kohlensauren Kali hier kurz zu betrachten. — Schon *Bérard* (1809, Ann. de chimie T. 71, p. 41) fand ein Salz von der Formel $K_2CO_3 + 2\,H_2O$ (H_2O = 21,13 %)[1], das später *Berzelius* (Lehrbuch III, p. 152) ebenfalls darstellte. Auch *Giese* (Scher. allg.

[1] *Pohl* (1860) hat jedoch gezeigt, daß aus den Analysen *Bérards* diese Formel gar nicht folgt, sondern „näherungsweise" die Formel $K_2CO_3 + 4\,H_2O$, oder „ziemlich genau" $K_2CO_3 + 3^1/_2\,H_2O$.

Digitized by Google

nord. Annal. d. Chemie 4, p. 294) und *Philipps* (Philos. Magazine a. Ann. 1, 468) bestätigten diese Zusammensetzung. *Rammelsberg* (1857, Neueste Forsch., Leipzig, p. 74) untersuchte die Kristallform eines Salzes, dem er die obige Zusammensetzung zuschrieb, und fand sie monoklin. *Marignac* (1867, Annales des Mines [5] 12, p. 54) untersuchte ein Salz von derselben Kristallform wie das *Rammelsbergs*, fand jedoch darin weniger Kristallwasser (im Mittel 17,88 % statt den 21,13 %, welche die Formel $K_2CO_3 + 2\,H_2O$ erfordert) und schloß daraus auf die Formel $2\,(K_2CO_3) + 3\,H_2O$, die 16,74 % erfordert. — *Pohl* (1860, Sitz.-Ber. d. Wiener Ak. Math.-naturw. Cl. 41, p. 630) beobachtete ein Salz von derselben Zusammensetzung wie *Marignac* und stellte fest, daß es bei 100° in ein Salz von der Zusammensetzung $K_2CO_3 + H_2O$ (11,82 % H_2O) übergehe. *Städeler* (1865, Ann. d. Chemie u. Pharmac. 133, p. 371) fand ebenfalls dieses Salz, dessen ansehnliche Kristalle *Kenngott* kristallographisch untersuchte und als monoklin, sowie identisch mit denen von *Rammelsberg* erkannte. *Städeler* ist daher auch wie *Marignac* der Ansicht, daß die älteren Angaben über das Salz $K_2CO_3 + 2\,H_2O$ sich auf die Verbindung $2\,(K_2CO_3) + 3\,H_2O$ bezogen. *Lescoeur* (1896, Ann. de chimie et de phys. [7] 9, p. 537) dagegen gelangt auf Grund von Tensionsversuchen zu dem Ergebnis, daß nur ein Hydrat des K_2CO_3 existiere, nämlich die Verbindung $K_2CO_3 + 2\,H_2O$. — Nach *Städeler* sollen die Kristalle des $2\,(K_2CO_3) + 3\,H_2O$ nur in sehr feuchter Luft zerfließen, während das *Berzelius*'sche Salz sehr zerfließlich gewesen sei; doch gibt auch *Pohl* an, daß das Salz $2\,(K_2CO_3) + 3\,H_2O$ rasch zerfließe.

Aus den von mir zum Teil heiß, zum Teil kalt hergestellten gesättigten Lösungen von kohlensaurem Kali verschiedener Herkunft bildeten sich bei der Abkühlung oder beim Verdunsten meist sehr ansehnliche Kristalle von monoklinem Habitus. Dieselben hielten sich an gewöhnlicher Luft gewöhnlich längere Zeit unverändert, zerflossen dagegen in feuchter Luft (über Wasser) sehr leicht und verwitterten über Schwefelsäure rasch. Es interessierte mich natürlich zu erfahren, welchem der beschriebenen Hydrate die schönen Kristalle angehörten, weshalb ich drei Bestimmungen ihres Wassergehaltes durch vorsichtiges Entwässern und darauf folgendes Glühen ausführte. Soweit ich mich erinnere, schmolz das Salz beim Erhitzen leicht in seinem Kristallwasser. Die beiden ersten Bestimmungen geschahen mit lufttrockenen, nicht zerriebenen Kristallen, die dritte dagegen mit feinzerriebenen und

Digitized by Google

darauf nochmals zwischen Filtrierpapier sorgfältig ausgepreßten Kristallen.

	Angew.	Glühverlust.	Proz. H_2O
1.	1,8252	0,8797	= 48,19
2.	0,8245	0,3945	= 47,85
3.	0,9004	0,4274	= 47,46
	Mittel		= 47,83 %

Hieraus folgt, daß diese Kristalle viel mehr Wasser enthielten, als in den seither beobachteten Hydraten des kohlensauren Kali gefunden wurde. Der festgestellte Wassergehalt käme am nächsten der Formel $K_2CO_3 + 7\ H_2O$, die 48,41 % Wasser erfordert, $K_2CO_3 + 6\ H_2O$ dagegen nur 44,57 %. Obgleich dieses Ergebnis, im Vergleich mit den seitherigen Erfahrungen, mich sehr erstaunen mußte, kann ich doch keinerlei Grund finden, der seine Richtigkeit bezweifeln ließe. Ich muß es daher den Bemühungen der Fachleute anheimstellen, diese Frage weiter zu verfolgen.

Jedenfalls ergibt sich jedoch aus dem vorstehend Mitgeteilten, daß kein kristallinisches Hydrat des kohlensauren Kalis bekannt ist, welches sich eventuell mit den charakteristischen hexagonalen Täfelchen des Doppelsalzes A vergleichen ließe.

Heidelberg, Oktober 1905.

Digitized by Google

Literaturübersicht.

1832. *Bauer, G. H.,* Kalk im kristallisierten einfach kohlensauren Natron. Ann. Physik und Chemie, Bd. 100, p. 367—369.

1892. *Behrens, H.,* Anleitung zur mikrochem. Analyse. 2. Auflage. p. 71—72.

1901. *Biedermann, W.,* Untersuchungen über Bau und Entstehung der Molluskenschalen. Jenaische Zeitschr. f. Naturw., Bd. 36, p. 1—164, 6 Tf.

1902. *Biedermann, W.,* Über die Bedeutung von Kristallisationsprozessen bei der Bildung der Skelette wirbelloser Tiere, namentlich der Molluskenschale. Zeitschr. f. allgem. Physiol., Bd. 1.

1826. *Boussingault, J. B.,* Analyse d'une nouvelle substance minérale (la Gay-Lussite). Ann. chimie et phys., 31, p. 270—276.

1843. *Boussingault, J. B.,* Nouv. analyse de la Gay-Lussite. Ann. chimie et phys. (3), T. 7, p. 488—489.

1898. *Bütschli, O.,* Untersuchungen über Strukturen, Leipzig. Mit Atlas. (Siehe p. 110—113 und 124—125.)

1901. *Bütschli, O.,* Einige Beobachtungen über Kiesel- und Kalknadeln von Spongien. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, Bd. 69, p. 235—286. Tf. 19—21.

1901. *Bütschli, O.,* Referat über Biedermanns Arbeit von 1901. Zoolog. Zentralbl. 1901, p. 757 (siehe spez. p. 762).

1904. *Bütschli, O.,* Diskussion zu dem Vortrag von O. Maas. Verh. d. d. zoolog. Gesellsch. 1904, p. 200.

1826. *Cordier, L.,* Sur la Gay-Lussite ou bicarbonate hydrat. de soude et de chaux, récem. découv. de l'Amérique du Sud p. M. Boussingault. Ann. chimie phys. T. 31, p. 276—283. (Auszug in Ann. Phys. und Chemie, Bd. 7, p. 97.)

1843. *Descloizeaux, A.,* Détermination des formes primit. et second. de la Gay-Lussite. Ann. chimie et phys. (3), T. 7, p. 489—494. Pl. 2.

1812. *Döbereiner, J. W.,* Chemische Zerlegung eines für „Razoumoffskin" ausgegebenen Fossils aus Schlesien. Schweiggers Journ. f. Phys. und Chemie, p. 318 (siehe spez. p. 320—321.)

1864. *Fritzsche, J.,* Über die künstliche Bildung von Gaylussit. Bullet. Ac. Petersbourg, T. VII (auch in Journal f. prakt. Chemie, Bd. 93, p. 339—347).

1832. *Liebig, J.,* Vermischte chemische Notizen. Ann. Phys. und Chemie, Bd. 100, p. 366. (Orig. in Geigers und Liebigs Magazin, Bd. 35, p. 257.)

1900. *Maas, O.,* Über die sog. Biokristalle und die Skelettbildungen niederer Tiere. Sitz.-Ber. d. Ges. f. Morphologie u. Physiol. München.

1904. *Maas, O.,* Über den Aufbau des Kalkskeletts der Spongien in normalem und in $CaCO_3$-freiem Seewasser. Verh. d. d. zoolog. Ges. 1904, p. 190—198.

1904. *Maas, O.,* Über die Wirkung der Kalkentziehung auf die Entwicklung der Kalkschwämme. Sitz.-Ber. d. Ges. f. Morphol. und Physiol. München.

Digitized by Google

1881. *Rammelsberg, C.,* Über einige neue Produkte der Sodafabrikation. II. Künstlicher Gaylussit. Mon.-Ber. d. Berliner Ak. a. d. J. 1880, p. 783—786.
1887. *Rammelsberg, C.,* Über einige seltenere Produkte der Sodafabrikation. Journ. f. prakt. Chemie, 143, p. 97—111. (Enthält kaum mehr wie 1881.)
1884. *Reidemeister, C.,* Zwei Kalknatronkarbonate in der Sodafabrikation. Chem. Industr., 7, p. 78—86. (Refer. im Chem. Zentralbl. 1884, p. 407.)
1854. *Rose, H.,* Über das Kristallwasser in einigen Doppelsalzen. II. Ann. d. Phys. u. Chemie, Bd. 169, p. 594—614.
1851. *Sainte-Claire Deville, H.,* Mém. s. les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. Ann. chimie phys. (3), 33, p. 75—106.
1852. *Sainte-Claire Deville, H.,* Des carbonates métall. et de leurs combinaisons avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. 2. mém. Ann. chim. phys. (3), 35, p. 438—460.
1852. *Sainte-Claire Deville, H.,* Note s. la forme cristall. des carbonates doubles. Ann. chim. phys. (3), 35, p. 460—464.

Digitized by Google

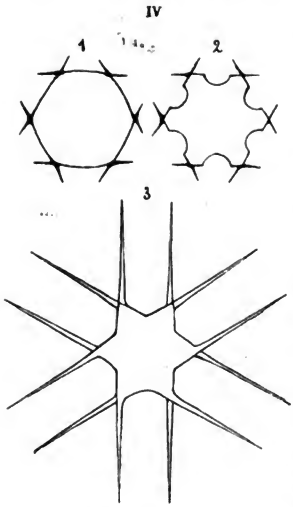
Anhang.

Nachdem die vorstehende Arbeit dem Druck übergeben war, habe ich aus gleich zu erwähnenden Gründen die Darstellung des Doppelsalzes A, sowie die Versuche über die Einwirkung der Lauge und des kohlensauren Kalis auf kohlensauren Kalk nochmals aufgenommen. Aus den heiß- oder kaltgesättigten Lösungen von K_2CO_3, welche bei dieser Gelegenheit bereitet wurden, schieden sich reichlich Kristalle von wasserhaltigem Salz ab, die, soweit ersichtlich, die gleichen waren, sowohl bei der Abscheidung aus gesättigten Lösungen durch Verdunstung, als aus heißgesättigten bei der Abkühlung. Die Form dieser Kristalle erwies sich bei mikroskopischer Betrachtung als monoklin; und, soweit die bei der mikroskopischen Untersuchung etwas schwierig zu entziffernden Formen erkannt werden konnten, wohl identisch mit den von *Pohl* und *Städeler*, sowie früher von *Rammelsberg* und *Marignac* untersuchten; sie gehörten hiernach dem Hydrat von der Formel $2\ (K_2CO_3) + 3\ H_2O$ an. *Rammelsbergs* Schrift ist mir nicht zugänglich, weshalb ich nur die Figur, welche *Städeler* (resp. *Kenngott*) von den Kristallen gibt, vergleichen konnte, sowie das, was nach *Rammelsberg* über sie in *Gmelin-Krauts* Handbuch angegeben ist. — Die Bestimmung des Wassergehalts aus dem Glühverlust bestätigte diese Vermutung. Zwei Bestimmungen mit der lufttrocknen Substanz ergaben einen Verlust von 19,52 % und 19,85 %. Da sich erwies, daß die Kristalle über Schwefelsäure nicht verwittern, wie auch *Pohl* schon angab, so wurde noch der Glühverlust einer dritten Probe, welche 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet war, bestimmt; er betrug 18,32 %. Immerhin ist dieser Wassergehalt für die angegebene Formel, die 16,74 % erfordert, etwas hoch; jedoch läßt sich nicht zweifeln, daß dasselbe Salz vorlag, welches *Marignac*, *Pohl* und *Städeler* untersuchten. Auch bei 58° im Wärmschrank zeigte das Salz keine Anzeichen von Verwitterung. Bei vorsichtiger Entwässerung in schwacher Rotglut schmilzt es nicht. — An der Luft zerfließt es langsam an den Rändern, jedoch meist nur unvollständig, da es sich ja auch beim Verdunsten der Lösung an gewöhnlicher Luft ausscheidet.

Schon oben (p. 288) wurde bemerkt, daß ich in neuerer Zeit auch die direkte Einwirkung gesättigter Lösungen von kohlen-

Digitized by Google

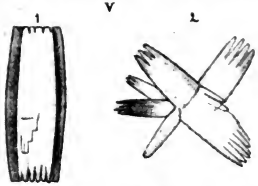
saurem Kali auf die Gallerte des frisch gefällten $CaCO_3$ untersuchte und dabei fand, daß sie rasch in das Doppelsalz A übergeführt wird. Dies veranlaßte mich, auch den gewöhnlichen kohlensauren Kalk mit gesättigter Lösung von K_2CO_3 zu behandeln. Wenn die Lösung völlig gesättigt ist, so greift sie sowohl gesättigten kohlensauren Kalk als pulverisierten Kalkspat oder die aus Calcit bestehenden Nadeln der Kalkschwämme an. Bei gewöhnlicher Temperatur geschieht die Einwirkung langsam; doch treten bald die kleinen hexagonalen Täfelchen des Doppelsalzes A in der Flüssigkeit zahlreich auf, sind jedoch meist sehr winzig. Nebenstehende Figur IV zeigt zwei sehr interessante Formen solcher Täfelchen, die auf dem Objektträger aus gefälltem kohlensauren Kalk mit gesättigter Lösung von K_2CO_3 erhalten wurden, und die eine weitere Bereicherung der interessanten Formvariationen dieser Verbindung darstellen. Später sah ich in einem Präparat, in welchem das Doppelsalz A durch Behandlung der Hexagone von CaH_2O_2 mit gesättigter Lösung von K_2CO_3 entstanden war, diese interessanten Formen noch viel schöner und reichhaltiger entwickelt. Die kurzen, strahligen Auswüchse, die in 1 und 2 dargestellt sind, gehen häufig in sehr lange Strahlen über, wobei die sich kreuzenden Strahlen verwachsen. Indem dann die sechs Löcher zwischen den sich kreuzenden sechs Paar Strahlen allmählich ausgefüllt werden, entstehen die Kristalle wie Fig. III; die Figur IV 3 muß daher um 30° gedreht werden, damit sie dieselbe Orientierung erhält wie 1 und 2. Diese Wachstumsgestalten, welche häufig an Schneesterne erinnern, werden nun vielfach komplizierter, indem von den Seitenrändern der Hexagone weitere Strahlen, parallel den ursprünglichen zwölf, hervorwachsen. In-



Digitized by Google

dem ferner solche vielstrahligen Hexagone untereinander verwachsen, entstehen schließlich sehr verwickelte vielstrahlige Figuren. Daneben finden sich jedoch auch Hexagone, von deren Ecken je ein Strahl in der Richtung der drei kristallographischen Nebenachsen ausgeht. Auch letztere Figuren können sich durch Vermehrung der Strahlen komplizieren.

Sehr energisch wirkt aber die völlig gesättigte Lösung von K_2CO_3 ein (am besten unter Zusatz von etwas festem K_2CO_3, damit die Sättigung erhalten bleibt), wenn die Temperatur auf ca. 40—60° erhöht wird. Unter diesen Bedingungen und bei zeitweiligem Schütteln ist in der Regel schon in 24 h die Umbildung der angewandten mäßigen Mengen des $CaCO_3$ (1—3 g) in das Doppelsalz vollendet. Interessanterweise tritt das Salz bei dieser Darstellung in viel größeren säuligen Kristallen auf, also in der Gestalt, die schon früher vereinzelter und viel kleiner beobachtet wurde (s. Fig. I, 5, 8, 9, 10). Die hexagonalen Säulen (s. Fig. V) zeigen fast immer die schon früher erwähnte Eigenheit, daß ihre Prismenflächen und -kanten schwach gekrümmt sind, weshalb sie gegen die Enden etwas wetzsteinförmig verschmälert auslaufen. Sehr gewöhnlich sind die Enden mehr oder weniger zerfasert, indem sie in viele schmälere Säulchen auslaufen, die parallel stehen können, häufig jedoch auch garbenförmig divergieren. Recht häufig sind regelmäßigere bis unregelmäßigere drusige Verwachsungen der Säulen, indem von einem Mittelpunkt einige bis viele ausstrahlen. Die Ansicht der Endfläche oder Basis der nicht zerfaserten Säulchen erscheint regelmäßig hexagonal, womit auch die in der Seitenansicht sichtbaren drei der sechs Prismenkanten übereinstimmen. Die Kristalle sind negativ einachsig; das Achsenkreuz ist bei der Ansicht auf die Endfläche häufig gut zu sehen. Zwischen den Säulen finden sich stets auch in geringer Menge die kleinen hexagonalen Täfelchen des Doppelsalzes. Dieser Umstand, sowie die früheren Erfahrungen, besonders auch die beobachteten Verwachsungen zwischen Scheibchen und Säulchen (s. Fig. I, 5 u. 8) schienen sicher zu beweisen, daß diese größeren säuligen Kristalle identisch sind mit dem Doppelsalz A. — In Wasser werden die Säulchen rasch und völlig zersetzt, wobei sich



Digitized by Google

ein Teil des kohlensauren Kalks im Umkreis der Säulchen abscheidet, die Hauptmenge dagegen in loco, so daß unregelmäßige Pseudomorphosen von kohlensaurem Kalk nach den Säulchen entstehen. Trotz der sehr wahrscheinlichen Identität der säuligen Kristalle mit dem Doppelsalz A schien es mir doch angezeigt, diese Frage analytisch zu prüfen. Dazu wurde ein Präparat verwendet, das aus gefälltem kohlensauren Kalk dargestellt, und darauf zweimal rasch mit 30prozentiger Kalilauge, schließlich mit Alkohol ausgewaschen war. Zu meiner Überraschung ergab sich, daß die Kristalle nicht dem Doppelsalz A, sondern dem Salz B angehören. Es fanden sich nämlich bei zwei Bestimmungen: $CaCO_3 = 42{,}37,\ 41{,}97,\ K_2CO_3 = 56,\ 91,\ 57{,}69$.[1])

Weiterhin wird dies auch dadurch bestätigt, daß die Kristalle von 35prozentiger Kalilauge in verhältnismäßig kurzer Zeit völlig zersetzt werden, unter Abscheidung des Kalks in hexagonalen Kriställchen von CaH_2O_2, nicht des Doppelsalzes A, wie ich, entgegen dem oben p. 290 Bemerkten, jetzt berichtigen muß.

Während die vorstehende Mitteilung im Druck war, erschien eine Abhandlung des Mineralogen Prof. *E. Weinschenk*[2]) in München, welcher auf Veranlassung von Prof. *Maas* die Einwirkung der Kalilauge auf die Nadeln der Calcispongia untersucht hat. Da *Weinschenk* meine Angaben über diese Vorgänge fast durchaus für irrtümlich erklärt, so sehe ich mich genötigt, hier etwas genauer auf seine Untersuchungen einzugehen. An meiner vorstehenden, wie bemerkt, schon dem Druck übergebenen Abhandlung habe ich absichtlich nichts geändert, obgleich sich ergeben wird, daß darin ein Punkt der Berichtigung bedarf.

Schon in seiner Abhandlung von 1904 teilte *Maas* folgendes mit (p. 195): „Über die Eigenschaften des Kalkspats, die im Vergleich mit den Nadeln nachzuprüfen waren, würde ich mir kein unabhängiges Urteil zutrauen; doch war Herr Prof. *Weinschenk*, Leiter des petrographischen Instituts der hiesigen Universität, so liebenswürdig, die betreffenden Versuche an anorganischem Kalkspat und an isolierten Nadeln mit mir gemeinsam anzustellen, und mir seinen wertvollen Rat zu leihen. Als Untersuchungsobjekte

[1]) Siehe die Anmerkung am Schluß.

[2]) Über die Skeletteile der Kalkschwämme im Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie 1905, p. 581—588.

Digitized by Google

dienten uns ausgesuchte Dreistrahler von Leuconen und besonders große Einstrahler vom Osculum einer Sycandra-Species."

In der Mitteilung von *Weinschenk* werden nun alle irrigen Angaben von *Maas* über die Einwirkung von Kalilauge auf die Calcitnadeln und auf gewöhnlichen Calcit aufrecht erhalten, und meine Befunde daher als völlig falsch bezeichnet. Da *Weinschenk* jetzt die Verantwortung für die *Maas*'schen Behauptungen selbst übernommen hat, und auch jedenfalls als ihr eigentlicher intellektueller Begründer gelten muß, so werde ich mich im Nachfolgenden wesentlich mit ihm zu beschäftigen haben.

Vorausgehend sei bemerkt, daß ich, wie schon in meiner Arbeit von 1901, mich nur mit den Spicula von Leucandra aspera beschäftigt habe, daß daher meine sämtlichen Angaben sich auf diese Art beziehen. Warum *Maas* und *Weinschenk*, wie es scheint, bei ihren Nachprüfungen gerade diese, leicht zu erhaltende Form nicht untersuchten, ist nicht ersichtlich. Zwar liegt nach den ausgedehnten und vorzüglichen Untersuchungen *v. Ebners*[1]) über die Nadeln verschiedener Kalkschwämme kein Grund vor, anzunehmen, daß sie sich bei verschiedenen Arten verschieden verhielten; dennoch erschiene es geboten, bei der Nachprüfung der Untersuchung eines andern Forschers auch das Material vorzunehmen, mit welchem dieser arbeitete.

Meine Mitteilung von 1901 über die Einwirkung starker Kalilauge auf die Nadeln war ganz kurz gehalten — sie umfaßt nicht mehr wie knapp zwei Seiten. Sie war eigentlich nur veranlaßt durch die Angaben *Häckels* und *v. Ebners*, daß stärkere Lauge die Nadeln schon in der Kälte angreife, und daß dabei eine umhüllende sogenannte Spiculascheide wohlerhalten zurückbleibe. Um diese Scheide handelte es sich zunächst bei meinen Versuchen. Was nun die bei der Behandlung der Nadeln mit 35prozentiger Kalilauge massenhaft auftretenden hexagonalen Kristalltäfelchen betrifft, welche Beobachtung *Ebner* und *Häckel* entgangen war, so bemerkte ich, nach kurzer Mitteilung meiner Wahrnehmungen an denselben, und daß sie unmöglich K_2CO_3 sein könnten, folgendes: „Vielmehr handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um ein Doppelsalz von $CaCO_3$ und K_2CO_3, welches durch Wasser zersetzt wird, unter Abscheidung des $CaCO_3$ in Gestalt von Sphäriten und Rhomboedern". Ich betone dies hier

[1]) Sitzungsbericht der K. Akademie Wien. Math.-naturw. Cl. Band 95. Abt. I. 1887. p. 55—148. 4 Taf.

Digitized by Google

besonders, weil *Weinschenk* in seiner Arbeit hierüber sagt (p. 584): „Eine Reihe weiterer Untersuchungen wurde durch Beobachtungen von *Bütschli* hervorgerufen, welcher behauptet, daß konzentrierte Kalilauge in der Kälte sowohl Kalkspat als auch die Kalknadeln der Schwämme angreift, wobei sich sechsseitige Täfelchen bilden, von welchen er mit Sicherheit (! B.) behauptet, daß es sich um ein in Wasser ziemlich leicht zersetzbares Doppelsalz von $CaCO_3$ und K_2CO_3 handelt. Dieser Hypothese wurde keine weitere Untersuchung — weder optisch noch chemisch — beigegeben, und dieselbe nur auf die Beobachtung begründet, daß das neu gebildete Salz sich weniger rasch und in etwas anderer Weise in zugeführtem Wasser zersetzt, als Kriställchen von einfachem K_2CO_3, während sich gleichzeitig Sphäriten oder Rhomboeder von $CaCO_3$ abscheiden."

Während ich, meiner Meinung nach, in bescheidener Weise und in Kürze das Ergebnis gelegentlicher Beobachtungen mitteilte, und, auf Grund meiner Erfahrungen über die Zersetzung der hexagonalen Täfelchen durch Wasser, die Vermutung als sehr wahrscheinlich bezeichnete, daß sie ein solches Doppelsalz seien, stellt *Weinschenk* die Angelegenheit so dar, als habe ich „mit Sicherheit" diese Behauptung aufgestellt, ohne irgendeinen Versuch zu machen, sie zu begründen. Meine Begründung aber lag sehr ausgiebig darin, daß die Kriställchen in Wasser zersetzt werden und dabei in ihrem Umkreis Sphäriten oder Rhomboeder von $CaCO_3$ auftreten, die man langsam aus eben bemerkbaren Anfängen hervorwachsen sieht. Da es sich um eine gelegentliche Nebenbeobachtung handelte, die ich auch (wie dort bemerkt) beabsichtigte, später genauer zu behandeln, so habe ich mich über diese Zersetzung der Kriställchen kurz ausgedrückt und gesagt, daß „an ihrer Stelle die Calcosphäriten auftreten". Durch diese Beobachtung war jedoch vollkommen ausgeschlossen, daß die hexagonalen Täfelchen kohlensaures Kali sein könnten, wie *Weinschenk* und nach ihm *Maas* auch jetzt noch behaupten. Denn kohlensaures Kali „zersetzt sich" doch überhaupt nicht in Wasser, wie *Weinschenk* in obigem Zitat sich ausdrückt, sondern löst sich, und zwar, wenn es sich um so kleine Kriställchen handelt, momentan; und vom Auftreten von kohlensaurem Kalk in der Umgebung kann erst recht nicht die Rede sein.

Sehen wir nun, was *Weinschenk* bei der Behandlung der Kalknadeln mit konzentrierter Kalilauge gefunden hat. Nach ihm

Digitized by Google

(p. 583) „erleiden die Nadeln schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit einen Zerfall, indem sie sich in kleine homogene Kalkspatrhomboederchen auseinanderlösen, wobei die Beobachtung gemacht werden kann, daß das Abbröckeln bei Einwirkung starker Laugen ganz allmählich vom Rande her erfolgt, während der innere Kern oft nach tagelanger Behandlung einheitlich bleibt, und zwar länger in Kalilauge als in Natronlauge. Die Zerstörung des Zusammenhangs im einheitlichen Kristallgebäude kann aber wiederum nur durch fremde, feinst und gleichmäßig verteilte Einlagerungen bewirkt werden, welche durch Laugen verändert werden. Und auch hier liegt wieder die Annahme einer mit Lauge aufquellenden[1]) organischen Substanz nahe, welche ein inniges Netz im anorganischen Kalkspat bildet."

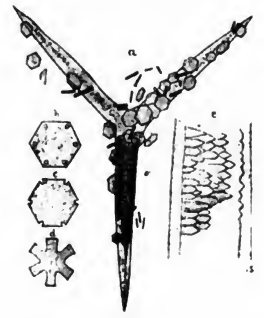
Wie eigentlich *Weinschenk* diese Versuche ausgeführt hat, ist unklar. Da er im Eingang zu obigem Zitat bemerkt, daß „Kalkspat von konzentrierter Lauge bei längerem Behandeln an der Luft nicht angegriffen wird", die Nadeln dagegen schnell, so muß man zu der Ansicht kommen, daß er auch die Nadeln an der Luft mit Kalilauge behandelt hat. — Dies ist aber doch ein seltsames Verfahren zur Prüfung der Einwirkung von Kalilauge, obgleich es nach meinen Erfahrungen das Ergebnis nicht wesentlich alterieren konnte. Immerhin bemerke ich deshalb ausdrücklich, daß ich natürlich alle meine Versuche über die Einwirkung der Kalilauge auf die Nadeln und anderen kohlensauren Kalk unter Luftabschluß, entweder in geschlossenen Röhrchen oder, wenn es sich um mikroskopische Präparate handelte, unter sorgfältigem Randverschluß des Deckglases mit Paraffin vornahm.

Ich habe nun neuerdings die Wirkung der 35prozentigen Kalilauge auf die Nadeln wiederum vielfach, sowohl im mikroskopischen Präparat als im Röhrchen, geprüft und genau dasselbe gefunden wie 1901. Von den Erscheinungen, die *Weinschenk* und *Maas* angeben, tritt bei den Leucandranadeln auch nicht die leiseste Spur auf. Im mikroskopischen Präparat bemerkt man schon nach kurzer Zeit schwache granuläre Ätzerscheinungen an gewissen Stellen der Nadeloberfläche, und schon nach einer Viertelstunde treten die ersten sehr kleinen hexagonalen Täfelchen auf der Oberfläche der Nadeln, seltener in der Umgebung auf. Bei etwas längerer Wirkung tritt überall an der Oberfläche der Nadeln die schon von *Ebner* eingehend geschilderte feine, gewöhnlich

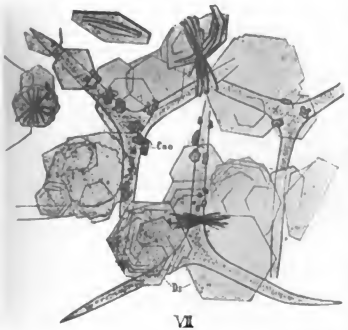
[1]) Das Gesperrte in den Zitaten rührt von mir her.

Digitized by Google

etwas granulär erscheinende Scheide deutlich hervor, die in dem Maße, als die Calcitsubstanz der Nadeln aufgelöst wird, immer klarer erscheint. Diese Scheide bleibt als Rest der früheren Oberfläche der Nadeln bis zum Ende des Auflösungsprozesses deutlich erhalten und liefert zugleich den sicheren Beweis, daß keine Spur von Aufquellung bei der Lösung der Nadeln auftritt. — *Ebner* hat, ebenso wie schon früher *Häckel*, diese Scheide bei allen von ihm mit Kalilauge behandelten Kalknadeln entstehen sehen; diese Erscheinung ist also eine allgemeine, nicht etwa auf die Nadeln der Leucandra beschränkte. Allmählich bedecken sich nun die Scheiden äußerlich mit immer mehr der schönen hexagonalen Täfelchen, die im mikroskopischen Präparat bis zu einem Durchmesser von etwa 0,016 mm heranwachsen; nach 24 h. sind die Scheiden schließlich meist dicht mit den Kriställchen inkrustiert (s. Textfig. VI, a).



VI



VII

Wenn ich nun diese, bei vielfacher Wiederholung stets in gleicher Weise eintretenden Vorgänge mit den oben wörtlich zitierten Befunden *Weinschenks* vergleichen soll, welche von dem doch nicht ungeübten Mikroskopiker und Zoologen *Maas* in jeder Hinsicht bestätigt und akzeptiert werden, so bin ich fast ratlos; denn sozusagen nichts von dem, was jene Forscher angeben, habe ich jemals gesehen. Weder ein „Zerbröckeln der Nadeln im Rhomboeder", noch das Aufquellen einer organischen Substanz in den Nadeln findet statt, sondern langsames Auflösen der Nadelsubstanz von außen nach innen unter Bildung der Scheide und der hexagonalen Kriställchen.

Digitized by Google

Von dieser Scheide erfahren wir bei *Weinschenk* kein Wort; ihre Bildung wäre ja auch ganz unmöglich, wenn die Nadeln in Rhomboeder zerbröckeln sollten. Und doch haben schon *Ebner* und zuvor *Häckel* die Scheide bei der Einwirkung der Lauge auf Kalknadeln überall gefunden; ich habe diese Erfahrungen dann 1901 nur bestätigt. Von dieser Scheide, sowie den früheren Beobachtungen *Häckels* und *v. Ebners* hierüber ist bei *Weinschenk* nirgends die Rede. Von einem Zerfall in Rhomboeder findet sich, wie gesagt, keine Spur. Ebensowenig wie ich haben aber *Häckel* und *v. Ebner* davon irgend etwas gesehen. Letzterer beschreibt die Vorgänge bei der allmählichen Auflösung der Nadeln durch 10—15prozentige Kalilauge sehr eingehend (p. 108—110) und erläutert sie durch mehrere Figuren (Tf. III, Fig. 43—45). Seine Angaben stimmen, abgesehen von der Nichtbeobachtung der hexagonalen Täfelchen, völlig mit den meinigen überein. Auch hiervon erwähnt *Weinschenk* nichts, obgleich ihm *Ebners* Arbeit bekannt ist. Entweder müßten also *Weinschenk* und *Maas* die mikroskopischen Bilder in erstaunlicher Weise falsch gedeutet haben, indem sie die inkrustierenden hexagonalen Täfelchen für einen Zerfall der Nadeln in Rhomboeder hielten, oder es müßten sich seltsamerweise die von ihnen untersuchten Nadeln ganz anders verhalten haben als die von *v. Ebner* und mir studierten. Letztere Möglichkeit halte ich jedoch für ausgeschlossen, da *Ebner* eine Anzahl anderer Gattungen untersuchte als ich und genau das gleiche beobachtete.

Daß die Nadeln unter der sogenannten Spiculascheide langsam von außen nach innen aufgelöst werden, hat also *Ebner* schon vielfach nachgewiesen, aber auch schon beobachtet, daß bei gewisser Lage der Nadeln dabei Ätzfiguren auftreten, welche als feine parallele Streifung der angeätzten Oberfläche, die parallel der optischen Achse (resp. der kristallographischen Hauptachse) zieht, sowie als eine entsprechend feine Krenelierung des Randes der Nadeln hervortreten können.

Bei meinen neuerdings wiederholten Versuchen mit 35prozentiger Kalilauge habe ich nun gefunden, daß diese Ätzfiguren, resp. richtiger Lösungsgestalten, an den großen Stabnadeln der Leucandra zum Teil in vorzüglichster Schönheit auftreten, ebenso schön wie sie *Ebner* bei Lösungsversuchen mit Ameisensäure bei diesen und anderen Nadeln fand. Es sind dies die schönen Lösungsgestalten, welche *Ebner* in seinen Figuren 28 und 31

Digitized by Google

(Tf. II u. III) darstellt (s. meine Textfig. VI, e). *Ebner* erklärt diese Lösungsgestalten als sehr wahrscheinlich entsprechend der Deuteropyramide $^4/_3$P2, die eine der häufigsten Lösungsgestalten des Kalkspats ist. Ich halte diese Ansicht im allgemeinen für zutreffend, um so mehr, als ich bei gröblich pulverisiertem Kalkspat von Auerbach a. d. B., den ich neuerdings auf dieselbe Weise einige Tage mit 35% Kali in der Kälte behandelte, die gleichen Lösungsgestalten fast auf allen kleinen Rhomboedern auf das schönste beobachtete. Die mittlere Zusammenstoßungskante der beiden Flächen dieser Lösungsgestalten liegt hier stets parallel der kurzen Diagonale in den Rhomboederflächen, wie es für die Pyramide $^4/_3$ P 2 gilt.

Im Gegensatz zu *Ebners* Erfahrungen, welcher bei Kalkspat keine Einwirkung der 10—15prozentigen Kalilauge in 24 h. bei mehrmaligem Aufkochen beobachtete, und darin eine wesentliche Verschiedenheit der Kalknadeln, die sowohl in ihren optischen Eigenschaften als ihrer Spaltbarkeit ganz mit Calcit übereinstimmen, von letzterem erblickt, muß ich dagegen, wie schon 1901, neuerdings bestätigen, daß die 35prozentige Lauge den Calcit schon in der Kälte rasch und ausgiebig angreift. Abgesehen von der nicht auftretenden Scheidenbildung, sind im übrigen die Erscheinungen ganz dieselben wie bei den Nadeln. Schon nach 24 h. sind viele der Kalkspatpartikelchen dicht bedeckt mit den schönsten hexagonalen Täfelchen, die sich auch massenhaft frei zwischen den Kalkspatpartikelchen finden. Die Täfelchen waren sogar bei den neuerdings von mir vorgenommenen Versuchen erheblich größer als diejenigen, welche sich in der Regel auf den Nadeln bilden. Im übrigen sind sie dagegen ganz identisch mit letzteren; optisch einachsig negativ.

Was soll ich nun im Hinblick auf diese mehrfach in gleicher Weise wiederholten Erfahrungen zu der Behauptung *Weinschenks* sagen, daß „der Kalkspat auch von konzentrierten Laugen bei längerem Behandeln an der Luft nicht angegriffen wird" (p. 583)? Daß ich den Kalkspat nicht „an der Luft" mit Kalilauge behandelte, habe ich schon früher ausgeführt, denn dies wäre doch sehr unvernünftig gewesen. Ich werde jedoch später zeigen, daß er an der Luft erst recht angegriffen würde.

Zu ihrer seltsamen Behauptung, daß die Kalknadeln der Schwämme aus Calcitrhomboedern bestünden, welche durch ein Netzwerk organischer Substanz vereinigt oder zusammengehalten

Digitized by Google

würden, gelangten jedoch *Weinschenk* und *Maas* auch durch das Verhalten der Nadeln beim Erhitzen. Hierüber sagt *Weinschenk* p. 583: „Sie (die Nadeln) werden bei verhältnismäßig viel niederer Temperatur trübe als Kalkspat, bräunen sich dann schwach und dekrepitieren unter einem leichten Knall zu gleichmäßig feinem Staub, der aber hinwiederum aus nicht veränderten Kalkspatrhomboedern besteht. Auch dieses völlig gleichmäßige Zerplatzen, ebenso wie die Bräunung, weist auf die gesetzmäßige, feinste Verteilung eines organischen Netzwerks hin."

Mit diesen Behauptungen sind *Weinschenk* und *Maas* wieder zurückgekehrt zu den seit den vortrefflichen und eingehenden Untersuchungen *Ebners* widerlegten älteren Angaben (namentlich *Häckels*) über das reichliche Vorkommen organischer Substanz in den Kalknadeln. *Ebner* hat schon 1887 auf das klarste und bestimmteste erwiesen, daß die sogenannte „Bräunung" der Nadeln beim Erhitzen nur im durchfallenden Licht vorhanden ist, im auffallenden dagegen die einzelnen Nadeln stets bläulichweiß bis weiß erscheinen. Das Trübwerden und die Bräunung der Nadeln im auffallenden Licht beruht aber, wie *Ebner* zuerst zeigte, auf dem massenhaften Auftreten kleiner Gasbläschen in der Calcitsubstanz. Ich habe diese Erfahrungen *Ebners* 1901 durchaus bestätigt und gleichzeitig die prächtigen feinen Strukturen, welche durch diese Gasbläschen, diese alveoläre Bildung, hervorgerufen werden, eingehender verfolgt in ihrer Beziehung zum Schichtenbau der Nadeln etc. Nur auf diese, von ihm völlig mißverstandene Bräunung der Nadeln beim Erhitzen konnte sich jedoch *Weinschenk* bei seiner Behauptung über die organische Substanz in den Kalknadeln beziehen. Denn als Mineraloge wird er doch nicht wohl behaupten wollen, daß das Dekrepitieren der Nadeln einen Gehalt an organischer Substanz anzeige.

Schon 1901 habe ich (p. 274) mitgeteilt, daß ich bei vorsichtigem Erhitzen der lufttrockenen Nadeln (Leucandra) im Röhrchen einen Wasserverlust von 2,5 % feststellen konnte (das Wasser schlägt sich dabei deutlich an den oberen Teilen des Röhrchens nieder). In neuerer Zeit habe ich noch wiederholt Versuche über den Wassergehalt der Nadeln bei vorsichtigem längeren Erhitzen derselben auf ca. 450° angestellt, und dabei 4,8—5,2 % Verlust gefunden, während Kalkspat oder Aragonit bei gleicher Behandlung höchstens 0,5 % Verlust ergaben. Dieser Wassergehalt dürfte daher vermutlich das Hauptmoment bei dem besonderen Verhalten der Kalknadeln beim Erhitzen sein.

Digitized by Google

Was nun ferner das von *Weinschenk* behauptete Zerspringen der Nadeln in Rhomboederchen betrifft, so habe ich davon keine Spur gesehen, trotz vielfacher Versuche. Die Nadeln zerspringen in sehr unregelmäßige kleinere bis größere Fragmente, häufig in Scheibchen quer zu ihrer Achse. Ganz ebenso schildert dies auch schon *Ebner*, der nur noch angibt, daß das Zerspringen häufig nach den Spaltungsflächen erfolge, was auch ich zuweilen gesehen; doch erwähnt auch er nirgends etwas von Rhomboedern.

Ebner hat nun auch schon die Frage nach dem Vorhandensein organischer Substanz in den Nadeln sehr eingehend behandelt auf Grund von Erhitzungs- und Lösungsversuchen in schwachen Säuren, und gelangte dabei, abgesehen von der sogenannten Spiculascheide, zu einem völlig negativen Ergebnis. 1901 habe ich dann die Lösungsversuche in äußerst verdünnten Säuren wiederholt, sowohl an mit 1prozent. Kalilauge als an direkt aus dem in Alkohol konservierten Schwamm herauspräparierten Nadeln, und *Ebners* Erfahrungen völlig bestätigt, abgesehen davon, daß ich bei der Lösung in Säure auch von einer Spiculascheide nichts finden konnte. Bei der Auflösung der Nadeln bleibt nur eine äußerst geringe Spur feingranulierten bis schleimigen Rückstands, nicht mehr, als ich auch beim Auflösen feiner Partikel von Kalkspat erhielt. Die mit Kalilauge zu erhaltende Spiculascheide und ihr geringer körneliger Inhalt muß daher, wie ich schon 1901 ausführte, wesentlich aus anorganischem Material bestehen. Bei Behandlung mit sehr verdünnter Essigsäure erhalten sich diese Scheiden; bei Einwirkung konzentrierter lösen sie sich, sowie der körnelige Inhalt, fast völlig auf, und es bleibt nur der spurenweise Rückstand wie bei der direkten Lösung der Nadeln in verdünnten Säuren. Glüht man die durch Kalilaugewirkung erhaltenen, mit den hexagonalen Täfelchen bedeckten, rasch ausgewaschenen Scheiden, so tritt kein Zerfall derselben auf, vielmehr zeigt sich an den in Canadabalsam aufgestellten Präparaten, daß die Scheiden nach dem Glühen völlig erhalten sind. Dies dürfte ein sicherer Beweis dafür sein, daß sie in der Hauptsache aus anorganischer Substanz bestehen. — Beim Auflösen größerer Mengen von Nadeln in verdünnten Säuren erhielt ich nie einen quantitativ bestimmbaren Rückstand; die Lösung ist ganz klar. Am entscheidendsten ist aber das völlige Weißbleiben der Nadeln auf jedem Stadium der Erhitzung, ohne jede Spur von braun und grau. Ich habe im vergangenen Winter

Digitized by Google

aus gewissen Gründen viele organische Kalkbildungen untersucht und fast nirgends einen solchen Mangel an organischer Substanz gefunden; selbst noch bei sehr geringer Menge bestimmbarer organischer Substanz (bis zu einigen Zehntel Prozent herab) traten Spuren von Graufärbung beim Erhitzen deutlich hervor.

Das spezifische Gewicht der Leucandranadeln ergab sich bei zwei Bestimmungen im Pyknometer zu 2,638 und 2,640. Nach einstündigem Erhitzen der Nadeln auf 450° ergab sich das spezifische Gewicht des Pulvers zu 2,643. Mir scheint dies ein sehr bemerkenswertes Resultat, wenn man berücksichtigt, daß die erhitzten Fragmente vollkommen von Gasbläschen durchsetzt sind. Die Erfahrung, daß das spezifische Gewicht sich beim Erhitzen nur so wenig oder nicht verändert, bestätigt meine 1901 gemachte Beobachtung, daß das Volum der Nadeln sich beim Erhitzen nicht merkbar ändert; im Gegensatz zu den sich ähnlich verhaltenden Kieselnadeln, die in der Dickenrichtung erheblich an Volum zunehmen, und deren spezifisches Gewicht dabei von ca. 2,05 bis auf ca. 1,75 herabsinkt. — Berechnet man, unter Voraussetzung eines Wassergehalts von 4,8%, das spezifische Gewicht der Kalksubstanz der Leucandranadeln, so ergibt sich 2,88, was bei der Tatsache, daß die Nadeln relativ ziemlich viel $MgCO_3$ und etwas $CaSO_4$ enthalten, wie schon *Ebner* feststellte und ich zu bestätigen vermag, mit der Voraussetzung nicht schlecht in Einklang steht, daß die Hauptmasse der Nadeln Calcit vom spezifischen Gewicht 2,71 sei. Höchst merkwürdig erscheint es aber, daß das spezifische Gewicht durch den Wasserverlust gar nicht geändert wird, obgleich die Substanz, wie erwähnt, von Gasbläschen völlig durchsetzt ist, die man nach dem mikroskopischen Bild auf mindestens $^1/_3$ des Volums veranschlagen muß. Dieses Ergebnis scheint mir vollkommen für die Richtigkeit der schon 1901 von mir geäußerten Ansicht zu sprechen, daß die Hohlräumchen auch schon im nicht erhitzten Zustand vorhanden sind, jedoch nur kleiner und daher unsichtbar. Da nun aber das spezifische Gewicht bei Berücksichtigung des Wassergehalts jedenfalls mit jenem des Kalkspats im allgemeinen übereinstimmt, so wäre hieraus zu schließen, daß auch dieser, obgleich er weder vor noch nach dem Erhitzen Hohlräumchen erkennen läßt, dennoch eine entsprechende alveoläre Struktur besitzen muß, wie ich sie schon 1898[1]) gerade für

[1]) Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898. Mit Atlas.

Digitized by Google

Kalkspat, jedoch auch für die kristallisierten Gebilde im allgemeinen wahrscheinlich zu machen suchte.

Wir sehen also, daß die Auffassung, zu welcher *Weinschenk* und *Maas* über die Beschaffenheit der Kalknadeln auf Grund von Beobachtungen gelangten, die denen der früheren Beobachter völlig widersprechen, in jeder Hinsicht unhaltbar ist. Die Kalknadeln verhalten sich, abgesehen von ihrem Wassergehalt, mit dem wohl die besonderen Erscheinungen beim Erhitzen direkt zusammenhängen, in allen Punkten wesentlich wie Calcit, sind jedoch im allgemeinen wohl etwas leichter angreifbar durch Säuren und Alkalien als dieser.

Auf Veranlassung von *Maas* hat auch der Prof. der Chemie, Herr *K. Hofmann* in München, die Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf frisch gefällten kohlensauren Kalk untersucht, da ich 1901 in einer Anmerkung (p. 277) angab: „Frisch gefällter $CaCO_3$ wird durch Behandlung mit 35prozentiger Kalilauge bei 40° in wenigen Tagen völlig in die Kriställchen des fraglichen Doppelsalzes übergeführt". *Maas* hatte 1904 nach seinen mit *Weinschenk* ausgeführten Versuchen behauptet, daß sowohl Kalkspat als „frisch gefällter amorpher (? B.) oder älterer $CaCO_3$" von Kalilauge gar nicht angegriffen werde. Auch *Weinschenk* bestätigt dies wiederum in seiner Schrift, indem er sagt: „Unter diesen Umständen (das heißt: «so lange der Lauge Gelegenheit gegeben war, aus der Luft Kohlensäure aufzunehmen») wurde kohlensaurer Kalk von Kalilauge überhaupt nicht angegriffen" (p. 587).

Ich kann auch bei dieser Gelegenheit mich nur wieder darüber wundern, wie man auf die Idee kommen kann, die längere Einwirkung von Kalilauge zu studieren, ohne die Gefäße zu verschließen.

Was nun Herr Prof *Hofmann* festgestellt hat, indem er frisch gefällten kohlensauren Kalk mit 35prozentiger Kalilauge mehrwöchentlich unter Luftabschluß behandelte, steht in völligem Widerspruch mit der Behauptung von *Maas* und *Weinschenk*, daß kohlensaurer Kalk und die Kalknadeln von der Kalilauge nicht zersetzt würden. Vielmehr hat *Hofmann* insofern meine Angaben von 1901 völlig bestätigt, als er fand (s. bei *Weinschenk*, p. 585), daß in der Tat der kohlensaure Kalk nach dieser Behandlung unter Bildung hexagonaler Kristalltäfelchen völlig zersetzt war. Die Analyse ergab jedoch, daß diese Kriställchen nicht das von mir vermutete Doppelsalz A waren, sondern Calciumoxydhydrat, CaH_2O_2. Wenn *Hofmann* meint, daß seine Unter-

Digitized by Google

suchung demnach „nichts Mitteilenswertes" ergeben habe, so bin ich darin nicht ganz seiner Meinung. Schon der Umstand, daß er die Reaktion genauer untersuchen mußte, um etwas Positives auszusagen, beweist ja, daß nichts Sicheres über diesen Vorgang bekannt war; denn daß *Liebig* 1832 in einer kurzen Notiz angegeben hatte (s. oben p. 285), daß starke Kalilauge etwas kohlensauren Kalk beim Kochen zersetze — und dies scheint in der Tat die einzige bekannte Notiz über diesen Vorgang zu sein —, beweist doch nicht, daß kohlensaurer Kalk in der Kälte von starker Kalilauge total zerlegt wird, und daß dabei kristallinisches Calciumoxydhydrat entsteht. Insofern halte ich die von mir zuerst gemachte Beobachtung für wichtig und beachtenswert. Ferner zögere ich keinen Augenblick einzugestehen, daß ich jedenfalls bei meinen Versuchen von 1901 dies kristallinische Calciumoxydhydrat mehrfach mit den häufig ungemein ähnlichen Kriställchen des Doppelsalzes A verwechselt habe; um so mehr, als man ja auch für die Kriställchen von CaH_2O_2 beim Auswaschen mit Wasser leicht zu scheinbar analogen Zersetzungserscheinungen in Wasser gelangen kann, welche denen des Doppelsalzes sehr ähnlich sind. — Wenn nämlich nur ein klein wenig K_2CO_3 in dem Wasser zurückbleibt, so wird, wie *Hofmann* ganz richtig bemerkt, dieses von dem CaH_2O_2 wieder zersetzt; es scheidet sich, ähnlich wie bei der Zersetzung des Doppelsalzes in Wasser, um die hexagonalen Täfelchen des CaO_2H_2, kohlensaurer Kalk in Form von Sphäriten oder Rhomboedern aus, die Hauptmasse der CaH_2O_2-Kristalle aber wird in loco in $CaCO_3$ verwandelt. Unter diesen Umständen muß ich durchaus zugeben, daß bei Verwendung reiner oder wenig K_2CO_3 enthaltender Kalilauge die hexagonalen Täfelchen, welche sich so reichlich auf den Nadeln oder dem Kalkspat bilden, in der Tat nur CaH_2O_2 sind. Bei meinen späteren Untersuchungen (s. die vorstehende Abhandlung), wo es sich ja wesentlich darum handelte, das vorausgesetzte und in der Tat auch schon 1901 beobachtete Doppelsalz zu gewinnen, verwendete ich sofort kohlensaures Kali oder ein Gemisch von Kalilauge und solchem und bekam daher die Kriställchen des CaH_2O_2 nicht mehr zu Gesicht. Die Frage, wo eigentlich das bei der Bildung des Doppelsalzes notwendig entstehende Calciumoxydhydrat hinkomme, hatte ich mir früher öfter vorgelegt und zuerst vermutet, daß es in der Kalilauge gelöst bleibe. Die nicht genügende Berücksichtigung dieser Frage muß ich mir zum Vorwurf machen.

Digitized by Google

Zunächst schien es mir nun nötig, mich über das kristallinische CaH_2O_2 etwas zu orientieren. Ich habe mir daher nach dem Verfahren von *G. Rose*[1]), das heißt durch längeres Erhitzen von Kalkwasser in geschlossenem Gefäß auf ca. 60°, recht hübsche kleine Kristalle, hexagonale niedere Säulchen des CaH_2O_2, dargestellt. Dieselben ergaben sich bei der Untersuchung als stark lichtbrechend und optisch negativ. Hier stoße ich nun wiederum auf einen Widerspruch mit den Angaben *Weinschenks*. Obgleich nämlich nach *Weinschenk* kohlensaurer Kalk und die Kalknadeln „an der Luft" von der Kalilauge gar nicht angegriffen werden sollen, ist es ihm endlich doch gelungen (p. 587), als er „Kalkkarbonat mit Kalilauge unter einer Paraffindecke einige Stunden auf dem Wasserbad behandelte", „winzige scharf umgrenzte, sechsseitige Täfelchen" zu erhalten, die er für das Calciumoxydhydrat hält. Dieselben sollen jedoch merkwürdigerweise viel schwächer lichtbrechend sein als die umgebende Lauge, und optisch positiv einachsig. Beides trifft für die Kristalle des Calciumoxydhydrats nicht zu, sondern diese sind viel stärker brechend als die Lauge von 35% und negativ. Nach *Weinschenks* Darlegung könnte man glauben, daß auch *G. Rose* den optisch positiven Charakter der Kristalle von CaH_2O_2 beobachtet habe, denn *Weinschenk* sagt darüber: „alles in Übereinstimmung mit Brucit, wie schon *Rose* hervorhob". Bei *Rose* findet sich aber gar keine Angabe über den optischen Charakter der Kristalle.

Von reinem ausgekochtem Wasser werden die Kristalle des Calciumoxydhydrats unter dem Deckglas langsam angegriffen; kleinere mikroskopische natürlich relativ schneller. Das Charakteristische dabei ist ferner, daß der sich allmählich bildende kohlensaure Kalk an den Rändern des Deckglases, also in weiter Entfernung von den Kristallen, in prächtigen Rhomboedern reichlich auskristallisiert. Bringt man dagegen einen Kristall von CaH_2O_2 in eine 3prozentige Lösung von K_2CO_3, so bilden sich in seiner nächsten Umgebung rasch kleine Rhomboeder von $CaCO_3$, die jedoch nur langsam und wenig wachsen und sich wenig vermehren; die Hauptmasse des CaH_2O_2 wird in loco in $CaCO_3$ umgewandelt, unter Bildung einer Pseudomorphose von $CaCO_3$ nach CaH_2O_2. Diese Pseudomorphose setzt sich aus kleinen, regelmäßigeren oder unregelmäßigeren verwachsenen Gebilden von $CaCO_3$ zusammen.

[1] *G. Rose*, Annalen d. Physik und Chemie, 188 (1861), p. 51.

Digitized by Google

Wäscht man die durch Einwirkung von reiner Kalilauge auf Nadeln oder Kalkspat im Röhrchen entstandenen hexagonalen Täfelchen zuerst einigemal mit reiner Kalilauge, darauf mit 95prozentigem Alkohol, dann mit Hülfe der Zentrifuge rasch zwei- bis dreimal mit reinem Wasser, um jede Spur des K_2CO_3 zu entfernen, schließlich mit absolutem Alkohol, und trocknet hierauf bei 50°, so erhält man ein Präparat, in welchem die Kriställchen zwar stets etwas angegriffen sind, aber doch genügend erhalten zu weiterer Untersuchung. Wird etwas von diesem Präparat in reinem ausgekochten Wasser unter dem Deckglas aufgestellt, so lösen sich die Kriställchen langsam unter Korrosionserscheinungen auf und, genau ebenso wie bei den Kriställchen des Calciumoxydhydrats, treten in ihrer Umgebung keine Rhomboeder von $CaCO_3$ auf, wogegen sich an den Rändern des Deckglases allmählich reichliche Mengen schönster Rhomboeder von $CaCO_3$ unter dem Einfluß der CO_2 der Luft ausscheiden. Berücksichtigt man ferner, daß die Kriställchen sich ohne Entwicklung von CO_2 in Säuren lösen und optisch denselben Charakter haben wie die des CaH_2O_2, so ist es als ganz sicher zu betrachten, daß sie kristallisiertes CaH_2O_2 sind. Natürlich sind dies auch die Hexagone, welche bei Einwirkung starker, reiner Kalilauge auf Calciumphosphat und -sulfat (*Biedermann*) entstehen, die jedoch bei Anwesenheit von K_2CO_3 leicht in das Doppelsalz A übergehen.

Nachdem diese Angelegenheit, dank den Bemühungen von Prof. *Hofmann*, soweit aufgeklärt erscheint, muß nun die Frage erörtert werden, wie ich 1901 zu der Vermutung gelangen konnte, daß die hexagonalen Kriställchen das Doppelsalz A seien. Dies klärt sich ziemlich leicht auf. Einmal hatte ich schon 1898 bei der Einwirkung konzentrierter Lösungen von K_2CO_3 und $CaCl_2$ aufeinander im mikroskopischen Präparat ganz ähnliche hexagonale Täfelchen entstehen sehen, die doch unmöglich Calciumoxydhydrat sein konnten. Ferner ergibt sich, wenn man ein Präparat von Kalknadeln, die mit 35prozentiger Kalilauge (unter Paraffinverschluß) auf dem Objektträger behandelt wurden, längere Zeit, ca. acht Tage, stehen läßt, oder wenn man es der Luft und der CO_2-Einwirkung zugänglich macht, daß zwischen den hexagonalen Täfelchen des CaH_2O_2 bald auch die des Doppelsalzes auftreten.

Nach vierzehn Tagen waren sogar in dem Präparat der Kalknadeln die hexagonalen Kristalle des CaH_2O_2 auf weite Strecken völlig geschwunden oder nur noch in durch Auflösung entstan-

Digitized by Google

denen Rudimenten vorhanden. Eine solche Stelle des Präparats ist in Fig. VII skizziert (s. p. 313), und zeigt im Vergleich mit Fig. VI den in diesem Falle sehr charakteristischen Unterschied der Kristalle in Größe und Bildung.

Jetzt, wo man die beiden so ähnlichen Kristalle nebeneinander vor sich hat, gelingt es auch leichter, sie zu unterscheiden. Im allgemeinen sind die Hexagone des Doppelsalzes blässer, da sie in der Regel dünner bleiben und wohl auch etwas schwächer lichtbrechend sind; ferner haben sie gewöhnlich, doch nicht immer, ausgesprochene Neigung, in die kreisrunden Scheiben überzugehen, und schließlich tritt bei ihnen stets die Neigung zu den früher beschriebenen blumenartigen Verwachsungen stark hervor, wovon die CaH_2O_2-Kriställchen nichts zeigen. Immerhin finden sich Fälle, in denen man durch die bloße Betrachtung zu keiner sicheren Entscheidung gelangt, ob die einen oder die anderen Kristalle vorliegen; was denn auch wohl erklärlich macht, daß ich sie 1901 nicht auseinanderzuhalten vermochte; denn daß ich sie beide gesehen, unterliegt keinem Zweifel und folgt direkt aus meinen damaligen Skizzen und Aufzeichnungen.

Es gibt aber ein leichtes Mittel zu ihrer Unterscheidung. Setzt man nämlich zu einem Präparate mit den Kriställchen des CaH_2O_2 etwas gesättigte Lösung von K_2CO_3, so lösen sich die Kristalle allmählich, und statt ihrer treten die charakteristischen Formen des Doppelsalzes A auf. Die Kristalle dieses Doppelsalzes dagegen werden durch K_2CO_3-Lösung nicht verändert. Das oben erwähnte Auftreten der Doppelsalzkristalle neben denen des CaH_2O_2 in den Präparaten von Nadeln und Kalilauge hängt also damit zusammen, daß sich allmählich durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft (trotz des Verschlusses) genügend K_2CO_3 bildet; eventuell wäre es jedoch auch möglich, daß sich, bei Anwendung von viel $CaCO_3$ und relativ wenig Kalilauge, schon durch die Zersetzung des $CaCO_3$ genügend K_2CO_3 bildet, um Kristalle des Doppelsalzes entstehen zu lassen, natürlich aber immer untermischt mit solchen von CaH_2O_2.

Denn behandelt man die Nadeln statt mit 35prozentiger Kalilauge mit einem Gemisch von 2 Vol. Lauge und 1 Vol. gesättigter Lösung von K_2CO_3, so werden sie in derselben Weise gelöst wie von der reinen Kalilauge; die sich bildenden massenhaften hexagonalen Täfelchen sind aber die des Doppelsalzes A, wie sich neben anderem daraus ergibt, daß sie bei Zusatz von weiterer Lösung von K_2CO_3 keinerlei Veränderung erfahren.

Digitized by Google

Die Kalilauge, welche ich 1901 zu meinen Versuchen mit den Nadeln und dem Kalkspat verwendete, war solche, die schon längere Zeit in der Flasche gestanden hatte, und daher jedenfalls schon ziemlich viel K_2CO_3 enthielt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß unter den hexagonalen Kriställchen, die sich bildeten, auch solche des Doppelsalzes waren. — Meine damaligen Angaben über die Zersetzung dieser Kriställchen durch Wasser, unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk in der Umgebung, habe ich übrigens nicht etwa so gemacht, wie *Hofmann* und *Weinschenk* annehmen, daß ich die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt hätte. Vielmehr wurden die Kristalle unter dem Deckglas mehrmals durch Durchleiten von Wasser ausgewaschen, oder auch, nach Auftrocknen auf unbedecktem Objektträger und Auflösen des kohlensauren Kalis mit Wasser, mit Alkohol behandelt und wieder getrocknet. Da nun bei diesem Verfahren immerhin Spuren von K_2CO_3 (das in absolutem Alkohol ja unlöslich) zurückbleiben konnten, so ist zuzugeben, daß ich auch durch die Einwirkung desselben auf Calciumoxydhydratkriställchen getäuscht werden konnte. Daß dies jedoch nicht stets der Fall war, ist sicher, da ich die Zersetzung einzelner, gut ausgewaschener Kriställchen mehrfach verfolgte, und sie dabei völlig schwinden sah, während der $CaCO_3$ in ihrer Umgebung abgeschieden wurde, was bei der Zersetzung der CaH_2O_2-Kriställchen durch schwache K_2CO_3-Lösung nicht so geschieht, was oben bemerkt wurde.

Daß natürlich die Kalknadeln der Schwämme auch durch gesättigte Lösung von K_2CO_3 aufgelöst werden, ist oben schon angegeben worden. In der Kälte geschieht die Einwirkung langsamer unter Bildung kleiner Kriställchen des Doppelsalzes A. Bei etwa 40° dagegen ist die Wirkung sehr energisch, so daß bald aller $CaCO_3$ gelöst ist, und sich massenhaft die charakteristischen säuligen Kristalle des Doppelsalzes B finden. Spiculascheiden, wie bei der Behandlung mit Kalilauge, bleiben dabei kaum zurück; was von scheidenartigen Gebilden zu beobachten ist, setzt sich wohl sicher aus kleinen Kriställchen des Doppelsalzes zusammen.

Obgleich ich nun zugeben muß, daß in meiner ersten kurzen Mitteilung ein Versehen enthalten war, da ich zwischen den beiderlei Kriställchen nicht unterschied, so führte doch gerade dies zu der genaueren Kenntnis der Einwirkung der Kalilauge auf $CaCO_3$ und zu der Auffindung der beiden Doppelsalze. — Höchst seltsam erscheint nun, wie sich *Weinschenk* und ebenso früher *Maas*,

Digitized by Google

zu den von mir beschriebenen hexagonalen Kristallen, die aus den Nadeln und dem $CaCO_3$ durch Kalilauge entstanden, verhalten, nachdem ihnen doch durch *Hofmanns* Untersuchungen bekannt geworden war, daß sich kohlensaurer Kalk in der Tat, so wie ich 1901 angegeben hatte, bei der Einwirkung konzentrierter Kalilauge unter Bildung hexagonaler Täfelchen von Calciumoxydhydrat zersetzt. *Hofmann* selbst ist auf Grund seiner Erfahrungen ganz richtig der Meinung, daß die von mir beschriebenen Kristalle CaH_2O_2 seien.

Anders *Weinschenk* und *Maas*; sie behaupten nach wie vor, daß die von mir beschriebenen hexagonalen Kriställchen kohlensaures Kali seien. Ich kann mir diese geradezu unverständliche Behauptung nur so erklären, daß beide einmal von den Kriställchen, die sich so massenhaft auf den Nadeln bilden, gar nichts beobachteten, resp. sie für die bei dem angeblichen Zerfall der Nadeln entstehenden Rhomboeder hielten; und zweitens, daß sie jetzt, nachdem sie auch von *Hofmann* über die Zersetzung des $CaCO_3$ durch Kalilauge und die Bildung von Kristallen des CaH_2O_2 belehrt wurden, ihre frühere irrige Ansicht noch aufrechtzuerhalten suchen. Ich muß daher nochmals betonen, daß ich die Einwirkung der Kalilauge stets in verschlossenen Röhren oder im mit Paraffinverschluß versehenen mikroskopischen Präparat vornahm, wobei keine Gelegenheit zur Bildung kohlensauren Kalis in erheblicheren Mengen bestand, wenigstens nicht in den ersten Tagen der Einwirkung, wo die Kriställchen schon massenhaft gebildet waren. Ich habe ferner betont, daß die Kriställchen massenhaft auf den Nadeln und dem Kalkspat aufgewachsen sind, also in nächster Nähe und unter Auflösung derselben entstehen.

Was hat nun aber *Weinschenk* getan? Er hat (s. p. 586) „frisch gefälltes Kalkkarbonat oder Schwammnadeln auf einem Objektglas mit konzentrierter oder nicht (!) konzentrierter Kalilauge einige Stunden an der Luft stehen lassen, oder auch ausschließlich einen Tropfen Kalilauge zu dem Versuch verwendet", und sah dabei, „je nach der Schnelligkeit der Verdunstung (!), ziemlich große, sechsseitige Tafeln" entstehen. Er erklärt sie für rhombisch mit sehr hoher negativer Doppelbrechung und für mit dem „Aragonit homöomorphes wasserfreies Kaliumkarbonat", welches sich unter der Einwirkung der „eminent wasserentziehenden Lauge bildet". *Weinschenk* hat mir vorgeworfen, ich habe meine Vermutung, daß die hexagonalen Täfelchen ein Doppelsalz von

Digitized by Google

K_2CO_3 und $CaCO_3$ seien, „weder optisch noch chemisch" begründet; mit viel größerem Recht kann ich dies hinsichtlich seiner Meinung über jene sechsseitigen Tafeln sagen, die er bei der Verdunstung der Kalilauge entstehen sah. Daß dieselben absolut nichts mit den von mir beschriebenen sechsseitigen Täfelchen zu tun haben, wird jeder Leser selbstverständlich finden; daß *Weinschenk* zu der seltsamen Ansicht kam, diese Kristalle seien die von mir beschriebenen Täfelchen, ist nur verständlich, wenn wir bedenken, daß er die hexagonalen Täfelchen vergeblich suchte. Eine starke Zumutung ist es jedoch, daß ich „große, sechsseitige Tafeln", die sich bei der Verdunstung der Kalilösung bilden, für das von mir beschriebene Doppelsalz gehalten haben sollte. Mir ist und war wohl bekannt, daß sich beim Verdunsten von Kalilauge an der Luft Kristalle abscheiden; ich habe sie jedoch stets für nichts anderes als wasserhaltiges kohlensaures Kali gehalten. Zudem sollen sich diese Kristalle nach *Weinschenk* in einem Tropfen reinen Wassers „momentan" auflösen; und von solchen Kristallen sollte ich angegeben haben, daß sie sich mit Wasser langsam, unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk in der Umgebung, zersetzten. Welche Meinung *Weinschenk* von meiner Beobachtungsgabe und der Sorgfalt meiner Untersuchungen hat, geht weiterhin daraus hervor, daß er andeutet: die von mir beschriebene Abscheidung von kohlensaurem Kalk rühre wohl nur daher, daß die Kristalle (das heißt seine) zuweilen Partikel von kohlensaurem Kalk oder von Nadeln einschlössen, wenn sie in einem Präparat mit Kalk oder Nadeln entstanden. Da sich nun seine Kristalle meist ohne Rückstand in Wasser lösten, so erblickt er hierin „einen absoluten Beweis gegen die Ansicht von *Bütschli*", und sagt ferner: „Diese Kristalle sind somit wasserfreies, kohlensaures Kali, und das von *Bütschli* ohne jeden Grund verteidigte Doppelsalz existiert nicht".

Zu meinem aufrichtigen Bedauern muß ich nun den „absoluten Beweis" von *Weinschenk* unbedingt ablehnen, weil die von ihm so sorgfältig untersuchten Kristalle eben nicht das geringste mit den von mir beschriebenen, die optisch einachsig negativ und reguläre Hexagone sind, zu tun haben; mögen nun meine Kristalle solche des Doppelsalzes oder solche von Calciumoxydhydrat gewesen sein.

Daß aber die von *Weinschenk* als rhombisch und homöomorph mit Aragonit beschriebenen, ziemlich großen sechsseitigen

Digitized by Google

Tafeln, die er beim Verdunsten von Kalilauge entstehen sah, wasserfreies kohlensaures Kali seien, dafür vermisse ich bei ihm auch den Beweis völlig. Er wirft mir unter anderem auch vor, daß gar kein solches Doppelsalz, wie ich es beschrieben habe, bekannt sei, obgleich $CaCO_3$ und K_2CO_3 doch „so wohl durchforschte Substanzen seien". Ebensowenig ist aber seither etwas von einem rhombisch kristallisierenden, wasserfreien kohlensauren Kali bekannt geworden.

Ich zweifle aber auch nicht, daß die von *Weinschenk* untersuchten Kristalle gar kein wasserfreies K_2CO_3, sondern vermutlich das Salz $2\,(K_2CO_3) + 3\,H_2O$ sind, das *Städeler* namentlich aus kalihaltigen Lösungen auskristallisieren sah. Ich habe mehrfach auf dem Objektträger etwas K_2CO_3 in 35prozent. Kalilauge gelöst und sah dann beim Verdunsten die Kristalle jenes Hydrats auftreten; ferner habe ich 35prozentige Kalilauge mit K_2CO_3 heiß gesättigt, worauf sofort beim Abkühlen auf dem Objektträger oder im Röhrchen massenhaft die monoklinen Kristalle des oben (p. 306) erwähnten, 18% Wasser enthaltenden Hydrats auftraten, das, wie gesagt, nach Zusammensetzung wie Kristallform, mit dem *Pohl-Städeler*'schen identisch sein muß.

Es ergab sich also durchaus nichts, was die Annahme von *Weinschenk* rechtfertigte, daß unter der Einwirkung von starker Kalilauge ein wasserfreies kohlensaures Kali auskristallisiere.

Aus den Angaben *Weinschenks* geht aber auch hervor, daß die mikroskopisch kleinen hexagonalen Täfelchen, die ich beim Verdunsten von Kalilauge in geringer Menge auf dem Objektträger auftreten sah, und welche dann die beschriebenen Zersetzungserscheinungen in Wasser zeigten (s. oben p. 285), gar nichts mit den *Weinschenk*'schen Kristallen zu tun haben; und daß ich in meiner vorstehenden Arbeit irrigerweise zur Annahme gelangte, *Weinschenk* und *Maas* hätten jene hexagonalen Kriställchen auch beobachtet.

Ich bedauere, auf Grund meiner früheren und jetzigen Versuche nicht anders urteilen zu können, als daß die Untersuchungen von *Maas* und *Weinschenk* über die Einwirkung der Kalilauge auf die Kalknadeln der Schwämme und den kohlensauren Kalk überhaupt fast in jeder Hinsicht irrtümlich sind; und ich muß meine früheren Angaben, abgesehen davon, daß die bei Einwirkung reiner Kalilauge zunächst entstehenden hexagonalen Täfelchen, wie *Hofmann* richtig festgestellt hat, CaH_2O_2 sind, völlig aufrechterhalten.

Heidelberg, 19. November 1905.

Digitized by Google

Anmerkung zu p. 309.

Die Ergebnisse der vervollständigten Analyse des bei 100° getrockneten Doppelsalzes B teile ich hier nachträglich ausführlicher mit.

1. Angew. 0,4319.
   Erhitzt bis geschmolzen (2 Minuten) Verlust = 0,0094 = 2,18%
   Hierauf in Essigsäure gelöst und den Kalk mit oxals. Ammon gefällt und als CaO gewogen = 0,1025 = 23,73%
   hierauf das Kali als K_2SO_4 gewogen = 0,3099; K_2O = 38,80%
2. Angew. 0,5874.
   In Salzsäure gelöst u. den Kalk bestimmt als CaO = 0,1376 = 23,50%
   hierauf das KO als K_2SO_4 gewogen = 0,4258; K_2O = 39,34%
3. Kohlensäurebestimmung auf direktem Wege, ausgeführt durch Herrn Dr. *Zimmermann* im chem. Laboratorium zu Heidelberg.

	Angew.	Gef. CO_2	
a)	0,3061	= 0,1070	= 34,96%
b)	0,2811	= 0,0970	= 34,51%
c)	0,3057	= 0,1068	= 34,94%
		Mittel	= 34,80%

Gesamtergebnis daher im Mittel		Berechnet auf wasserfreier Substanz
CaO	= 23,61	24,22
K_2O	= 39,07	40,08
CO_2	= 34,80	35,70
Verlust b. Schmelzen	= 2,18	
	99,66	100,00

Die Formel $K_2CO_3 + CaCO_3$ erfordert hingegen:

CaO	= 23,50
K_2O	= 39,57
CO_2	= 36,93
	100,00.

Wie sich die gefundene Abweichung, speziell der Wassergehalt und die etwas zu geringe Menge der CO_2, erklärt, ist schwierig näher zu sagen; obgleich die Ergebnisse sich der Formel soweit nähern, daß kaum daran zu zweifeln sein dürfte, daß das Doppelsalz B tatsächlich diese Zusammensetzung hat. Da das Präparat kurz mit 35% Kalilauge gewaschen wurde, so ist wahrscheinlich, daß ihm etwas Calciumoxydhydrat beigemischt ist. Ebenso ist ja gewöhnlich dem Doppelsalz B eine sehr geringe Menge des Salzes A beigemischt. Bezieht man jedoch den gefundenen Schmelzverlust 2,18% auf CaH_2O_2 oder das Doppelsalz A, so führt die Berechnung zu keinem Ergebnis, das mit der Analyse genügend übereinstimmt. Es dürfte daher wahrscheinlich sein, daß beiderlei Verunreinigungen gemeinsam die Abweichung der analytischen Ergebnisse von der sehr wahrscheinlichen Formel $K_2CO_3 + CaCO_3$ bedingen.

Digitized by Google

Erklärung der Textfiguren.

Fig. I (p. 292), 1—4, 6—7 hexagonale Täfelchen und Scheibchen des Doppelsalzes A, die sich aus konzentrierter Lösung von K_2CO_3, die mit etwas $CaCO_3$ kurze Zeit gekocht war, abgesetzt hatten. 5, 8—9 aus derselben Lösung abgesetzte Kriställchen; die hexagonalen Säulchen, die hier in Figur 5 und 8 mit Scheibchen verwachsen sind, sind jedoch nach den späteren Erfahrungen (s. im Anhang) wohl sicher das Doppelsalz B, das demnach, wie es scheint, in Verwachsung mit A treten kann. — 10—11 hexagonale Säulchen, die sich aus einer konzentrierten Lösung gewöhnlicher Pottasche abgesetzt hatten; nach den neueren Erfahrungen muß es zweifelhaft erscheinen, ob sie dem Doppelsalz A oder B angehören. 12—16 Hexagone und Scheiben des Doppelsalzes A, von der Behandlung der Kalknadeln oder des Kalkspats mit 35% Kali (Skizzen aus dem Jahre 1900). — 14 ein hexagonales Täfelchen (von derselben Herkunft wie die letztgenannten) zwischen gekreuzten Nicols mit Gipsblättchen 1. Ordnung.

Fig. II (p. 293). Schematische Figur zur Erläuterung der Bildung der kreisrunden Scheiben des Dopppelsalzes A.

Fig. III (p. 294). Rhomboeder des Doppelsalzes B, das sich aus gefälltem Calciumoxydhydrat und gesättigter Lösung von K_2CO_3 gebildet hatte.

Fig. IV (p. 307). Hexagone des Doppelsalzes A, die auf Objektträgern bei Einwirkung gesättigter Lösung von K_2CO_3 auf gefällten $CaCO_3$ entstanden sind.

Fig. V (p. 308). Größere säulige Kristalle des Doppelsalzes B, die sich bei Behandlung von gefälltem $CaCO_3$ mit gesättigter Lösung von K_2CO_3 bei ca. 50° gebildet haben.

Fig. VI,a (p. 313). Aus einem Präparat von Nadeln der Leucandra, das am 4. November 1905 mit 35prozentiger Kalilauge hergestellt und gut verschlossen wurde. Am 5. November gezeichnet. Ein Dreistrahler, dessen Kalksubstanz bis auf den Rest bei O aufgelöst wurde, mit Hinterlassung der Spiculascheide und deren körneligem Inhalt. Die Beziehungen des ungelösten Nadelstücks zu der Scheide zeigen deutlich, daß weder von einem Zerfall, noch von einer Aufquellung die Rede sein kann. Die Scheide ist schon von vielen gut ausgebildeten Hexagonen des CaH_2O_2 bedeckt, jedoch noch verhältnismäßig spärlich gegenüber der bei längerem Stehen des Präparats sich bildenden dichten Inkrustierung.

b—d. Einige kleine Hexagone von CaH_2O_2 in der charakteristischen Ausbildung, welche sie in derartigen Präparaten gewöhnlich zeigen. d. Ursprungsform mit tief eingeschnittenen Ecken der Hexagone, die Einschnittsebenen parallel den Flächen des Deuteroprismas. — c. Weitere Entwicklungsform, bei der sich die Einschnitte durch Ausfüllung stark verkleinert haben. — b. Aus c hervorgegangener Zustand; die Einschnitte der Ecken sind überbrückt, so daß von ihnen nur 6 Löcher an den Ecken des Hexagons übrig geblieben sind.

e. Stück einer großen Stabnadel, die einige Tage mit 35prozentiger Kalilauge behandelt wurde. Zeigt die Lösungsgestalten auf einen Teil der Ober-

Digitized by Google

fläche gut und ganz ähnlich, wie sie bei gleicher Behandlung an Rhomboederchen von Kalkspat auftreten; s. die Spiculascheide.

Fig. VII (p. 313). Aus einem Präparat von Kalknadeln der Leucandra, das am 8. November 1905 mit 35prozentiger Kalilauge hergestellt und am Rand des Deckglases sorgfältig mit Paraffin verschlossen wurde. Gezeichnet den 21. November. Die zuerst entstandenen Kristalle von CaH_2O_2 sind großenteils wieder völlig aufgelöst worden, so daß auf den in der Figur dargestellten drei Spiculascheiden nur noch geringe, in Auflösung begriffene Reste derselben sich finden (s. CaO). Dagegen sind die viel größeren Kristalle des Doppelsalzes A (Ds) massenhaft entstanden, zum Teil in ihren charakteristischen Verwachsungsformen.

Digitized by Google

Unipolarinduktion in Dielectricis.

Von

R. H. Weber.

In einer Arbeit „Die elektromagnetische Rotation und die unipolare Induktion in kritisch-historischer Behandlung"[1]) hat Herr *Valentiner* nachgewiesen, daß die Frage, ob sich die magnetischen Kraftlinien (Induktionslinien) mit dem Magneten bewegen oder nicht, mit anderen Worten, ob wir den Sitz der unipolar induzierten E.M.K. im äußeren Schließungskreis zu suchen haben oder im Magneten, belanglos ist. Durch diese Arbeit des Herrn *Valentiner* dürfte wohl ein langer, unerfreulicher Streit beendet sein. Gleichwohl sei es mir gestattet, eine Ergänzung hinzuzufügen, da doch vielleicht nicht ohne weiteres ersichtlich ist, wie in den umgebenden Nichtleitern die Verteilung der elektrischen Kraft sich gestaltet.

Wir legen die von mir in dieser Zeitschrift Bd. VII, p. 624 gemachte Annahme 2) zugrunde, die, wie dort gezeigt ist, nichts anderes als ein Differentialausdruck der *Maxwell*'schen Gleichungen ist. An Stelle der magnetischen Kraftlinien m haben wir, da es sich um Stahlmagnete handelt, die Induktionslinien B einzuführen.

Die magnetische Induktion ist die Vektorsumme aus Polarisation μ M und der Magnetisierung J, die nur in Magneten existiert. Also

$$B = \mu M + J^{2})$$

Für die folgenden Betrachtungen ist wichtig, daß die Induktionslinien in sich geschlossene Kurven sind.

Die angeführte Grundhypothese lautet dann:

Verschieben sich Induktionslinien gegen die Materie mit einer Geschwindigkeit v, so erzeugen sie ein elektrisches Feld normal zu B und v von der Größe

$$E = \frac{[B \cdot v]}{c} \quad . \quad . \quad . \quad 1$$

wo $[B \cdot v]$ das Vektorprodukt bezeichnet.

[1]) Aus dem Verlag von *G. Braun*, Karlsruhe 1904.

[2]) *E. Cohn.* Das elektromagnetische Feld. p. 221, 222.

Digitized by Google

Lassen wir eine geschlossene Kurve f sich irgendwie verändern, also verschieben und auch dehnen, so ergibt sich aus 1.

$$\int_f E_s \, ds = \frac{Q}{c},$$

wenn Q die in der (unendlich klein gedachten) Zeiteinheit erfolgte Zunahme der Induktionslinien bedeutet, die durch die Kurve hindurchtreten.

Die Magnetisierungslinien im Magneten wollen wir für das folgende auf Rotationsflächen angeordnet denken (wie in Fig. 1 das röhrenförmige Gebilde). Wäre

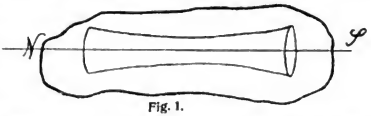


Fig. 1.

das nicht der Fall, so würde sich über die unipolare noch eine gewöhnliche Induktion überlagern, die uns hier nicht interessiert. Die Form des Magneten selber lassen wir willkürlich.

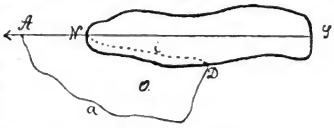


Fig. 2.

Um zunächst für einen geschlossenen Leiter das Problem der Unipolarinduktion zu lösen, denken wir uns einen beliebigen Magneten NS um die Axe ANS rotierend. NAaD sei ein bei D schleifender Schließungsdraht. Wir haben unser Differentialgesetz zu integrieren über eine Kurve NAaDN, die zwischen N und D noch willkürlich im Magneten liegt, aber während der Rotation immer durch dieselben materiellen Teile gehen muß. Die von ihr umspannte Fläche O muß sich also auf der Strecke ND auf den Magneten dauernd aufwickeln. Die umspannte Fläche wächst in der Zeiteinheit um das Stück

$$\int_N^D v \, ds,$$

wenn v die Geschwindigkeit bedeutet, die das Linienelement ds des Kurvenstückes NB erfährt. Die Induktionslinienzahl, die in der Zeiteinheit durch die sich aufwickelnde Fläche neu hindurchtritt, ist also

$$S = \int_N^D B \, v \, ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Digitized by Google

Dieses Integral ist gleich dem über die ganze Kurve NAaDN zu nehmenden Integral

$$\int E_s \, ds,$$

also gleich der gesamten induzierten E.M.K.

Die Induktionslinien sind in sich geschlossene Kurven.

Nehmen wir demnach an, die Induktionslinien — die im Außenraum identisch mit den Kraftlinien sind — hafteten am Magneten, so wird die Zahl S in die Fläche O durch das Kurvenstück NAaD hineintreten. Nehmen wir an, die Kraftlinien hafteten im ruhenden Raume, so wird die Linie ND mit dem Magneten sich durch die gleiche Zahl S von Induktionslinien hindurchschieben. Die relative Wanderungsrichtung der Induktionslinien gegen NiD ist im letzten Falle die entgegengesetzte wie im ersten, also wird die induzierte E.M.K. auch die entgegengesetzte sein, also etwa von D nach N gerichtet sein, während sie im ersten Falle von N über a nach D gerichtet ist. Das gibt somit einen gleichgerichteten Strom.

Bei Leitern ist also die Frage nach dem Haften der Kraftlinien irrelevant.

Aber auch im Dielektrikum der Umgebung ist infolge der Rotation des Magneten eine Induktionswirkung vorhanden; es wird sich in ihm ein statisches elektrisches Feld ausbilden, und es ist nicht sofort zu übersehen, daß auch hier die genannte Frage irrelevant ist.

Wir wollen uns den Magnet vorerst als Nichtleiter vorstellen. Die Einführung einer Leitfähigkeit ist nachher leicht. Der rotierende Körper besitze gleichwohl eine Magnetisierung.

Durch die Rotation wird ein elektrisches Feld im Raume erzeugt, das wir mit E bezeichnen wollen. Wir denken uns eine beliebige geschlossene Kurve (EiFaE, Fig. 3), die die Magnetenoberfläche bei E und F durchsetzt.

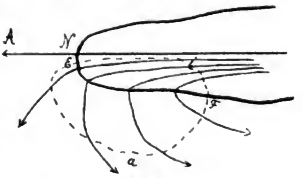


Fig. 3

Übersichtlicher werden die Verhältnisse vielleicht, wenn wir uns die Kurve so durch die Punkte E und F gelegt denken, daß die

Digitized by Google

einzelnen Stücke nur entweder parallel oder normal zu den Induktionslinien verlaufen, daß sie also den Längsschnitt eines Induktionsröhrenstückes bildet. Wenn wir auf diese Kurve unsere Grundgesetze anwenden wollen, so müssen wir wieder annehmen, daß sie dauernd durch dieselben materiellen Teile geht, daß also das Stück EiF im Magneten festbleibt, die von ihr umspannte Fläche an der Stelle EF der Magnetenoberfläche sich aufwickelt. In der Zeiteinheit treten dann wieder eine bestimmte Zahl Q von Induktionslinien mehr durch die Fläche und zwar gleichgültig, ob wir dieselben am Magneten haftend oder im Raume ruhend denken. In einem Falle werden sie durch das ruhende Stück EaF, im anderen durch das feste Stück FiE eintreten und für das induzierte elektrische Feld den gleichen Rotationssinn liefern. Es ist also jedenfalls über die geschlossene Kurve integriert:

$$\int E_{1s}\, ds = \frac{Q}{c},$$

und wenn wir das Integral zerlegen:

$$(a)\int_E^F E_{1s}\, ds + (i)\int_F^E E_{1s}\, ds = \frac{Q}{c},$$

$$\phi_a + \phi_i = \frac{Q}{c},$$

wenn wir unter ϕ_a den äußeren, unter ϕ_i den inneren Integralteil verstehen. Wie groß jeder der beiden ist, wissen wir nicht. Wir brauchen es aber auch nicht zu wissen, sobald der Magnet eine Leitfähigkeit besitzt.

Erfüllen wir den Raum des Magneten, ohne an seiner Magnetisierung etwas zu ändern, mit elektrisch leitendem Material, so muß sich eine Oberflächenladung herausbilden, die so beschaffen ist, daß sie das Feld im Innern gerade kompensiert. Das Potential dieses Feldes auf der Oberfläche sei S, das Feld selber sei mit E_2 bezeichnet. Es muß also sein:

$$(i)\int_F^E E_{1s}\, ds = -(i)\int_F^E E_{2s}\, ds = -\phi_i = S_E - S_F,$$

und durch diese Ladung wird auch im Außenraume das Feld ver-

Digitized by Google

ändert, und zwar so, daß, wenn E das neue (resultierende) Feld im Außenraume bezeichnet:

$$\overset{(a)}{\int_E^F} E_s \, ds = \overset{(a)}{\int_E^F} E_{1s} + S_F - S_E$$

ist, und demnach wird

$$\overset{(a)}{\int_E^F} E_s \, ds = \frac{Q}{c},$$

also eine von der Bewegungsart der Kraftlinien unabhängige Größe. Diese Gleichung folgt auch schon dadurch, daß sich durch die statischen Ladungen der gesamte Betrag eines über eine geschlossene Kurve erstreckten Integrals nicht ändern kann.

Erstrecken wir dieses Integral von einem ein für allemal festgelegten Punkte E aus nacheinander bis zu den einzelnen Punkten F der Oberfläche, so kann es uns die Rolle einer Potentialverteilung auf der Oberfläche spielen, aus der wir das Feld im ganzen Außenraum berechnen[1]) können, da im Außenraum keine Wirbel elektrischer Kraft existieren. Dieses Potential ist also gegeben durch:

$$\phi = \frac{Q_{(F)}}{c},$$

wo $Q_{(F)}$ die Zunahme der Induktionslinienzahl durch die sich aufwickelnde Fläche bedeutet, die bei der Verschiebung der Strecke EF, in der E der feste, F der laufende Punkt ist, in der Zeiteinheit erfolgt.

Es ist also das den Magneten umgebende Feld von der Bewegungsart der Kraftlinien unabhängig. Wir dürften sogar eine willkürliche, von der Rotation des Magneten unabhängige Bewegung der Kraftlinien annehmen, dürfen auch annehmen, daß sie sich im Innern des Magneten anders als außen bewegen.

Physikalisch ausgedrückt wären wir also zu dem folgenden Resultat gekommen. Denken wir uns die Kraftlinien am Magnet haftend, so induzieren sie im Außenraum direkt ein Feld E. Denken wir sie uns im Raume ruhend, so entsteht auf dem Mag-

[1]) *E. Cohn*, Das elektromagnetische Feld, p. 49, unter 1.

Digitized by Google

neten primär eine Kompensationsladung, die ihrerseits das Feld im Außenraum identisch gleich E liefert.

Auch das Einführen von Leitern in den umgebenden Raum kann nun nichts mehr ändern, nachdem einmal die Identität der beiden Felder bewiesen ist, und die Behauptung, daß es lediglich nur in der Darstellung, niemals in den Resultaten einen Unterschied bildet, wie wir uns die Bewegung der Kraftlinien denken wollen, ist hiermit so allgemein wie möglich bewiesen.

Heidelberg, im November 1905.

Digitized by Google

Die Entstehung der Geschwülste im Lichte der Teratologie.

Von

Dr. **Ernst Schwalbe,**

a. o. Professor der allg. Pathologie und pathol. Anatomie zu Heidelberg.

Nicht nur in ärztlichen, sondern auch in naturwissenschaftlichen Kreisen besteht gegenwärtig das regste Interesse für Forschungen, die sich auf die Entstehung der Geschwülste beziehen. Die wiederholten Entdeckungen von angeblichen Parasiten der Geschwülste haben jedenfalls bewirkt, daß wir Mediziner oftmals ratsuchend bei Zoologen und Botanikern erschienen, um zu wissen, ob die genannten Entdeckungen als beweiskräftig angesehen werden könnten oder nicht. Die Chemie, schon lange mit der Medizin in engster Verbindung — bildet doch die physiologische Chemie einen Zweig derselben —, ist in neuerer Zeit auch für die Erforschung der Geschwülste, insbesondere des Karzinoms, von Bedeutung geworden. Sebst die Physik ist nicht unbeteiligt. Für manche der eigentümlichen Gebilde, die in Karzinomen beschrieben wurden, ist auch die Beurteilung des Physikers erwünscht.

So ist es wohl erlaubt, vor einem nicht nur ärztlichen, sondern vorwiegend naturwissenschaftlichen Publikum die Frage nach der Entstehung der Geschwülste wissenschaftlich zu behandeln, eine Frage, für jeden Nichtmediziner allgemein interessant, da es sich teilweise um Erkrankungen handelt, die vielleicht am meisten vom Menschengeschlechte gefürchtet werden.

Die Wege, die man zur Erforschung der Geschwulstentstehung eingeschlagen hat, sind sehr verschiedener Art. Ich habe bei meinen Forschungen einen scheinbar großen Umweg gemacht, indem ich durch die nähere Beschäftigung mit den Mißbildungen auf Fragen der Entstehung der Tumoren geführt wurde. Ich

Digitized by Google

hoffe Sie aber davon zu überzeugen, daß dieser Umweg kein so großer ist, daß die Mißbildungslehre, die Teratologie, in mehr als einer Beziehung Licht auf die Genese der Tumoren wirft. Es hat auch zweifellos in der letzten Zeit gerade durch diesen Umstand die Teratologie eine größere Bedeutung in der pathologischen Anatomie gewonnen, und ich hoffe, daß diese Bedeutung immer weiter zunehmen wird. Bietet doch die Mißbildungslehre die engsten Anknüpfungen an benachbarte naturwissenschaftliche Gebiete, Anatomie und Zoologie, insbesondere aber Entwicklungsgeschichte und Entwicklungsmechanik. Eine entwicklungsmechanische Analyse der Geschwülste, wie sie in verdienstvoller Weise zuerst *Beneke* versucht, auf welche in neuester Zeit *Albrecht* hingewiesen hat, sollte an der Hand entwicklungsmechanischer Durcharbeitung der Mißbildungslehre geschehen. Ich glaube, dadurch dürfte das Gebiet der Geschwulstgenese sich noch fruchtbarer gestalten lassen.

Als ein Resultat der Beleuchtung, welche die Onkologie durch die Teratologie erhält, sollte sich eine korrekte Stellung der sogenannten morphologischen Theorien zu der parasitären Theorie der Geschwülste ergeben. Damit gehen wir sofort in medias res und stellen die Besprechung der Theorie voran, von welcher zweifellos heutzutage am meisten die Rede ist. —

Ich beabsichtige nun keineswegs, alle parasitären Theorien der Geschwülste, insbesondere des Krebses, zu besprechen. Ich möchte nur die prinzipielle Stellung kennzeichnen, die ich zu dieser Theorie einnehme, eine Stellung, die von derjenigen vieler pathologischer Anatomen in gewisser Hinsicht abweicht.

In der Literatur ist eine sehr große Masse von Aufsätzen, Untersuchungen usw. vorhanden darüber, ob man prinzipiell eine parasitäre Theorie annehmen muß oder nicht, meist heißt es, man müßte wählen zwischen der parasitären Theorie und der „morphologischen". Als solche, als morphologisch bezeichnete Theorie wird die *Cohnheim*'sche bezw. *Ribbert*'sche Theorie angesehen, auf die wir noch zu sprechen kommen.

Eine derartige Nebeneinanderstellung der *Cohnheim*'schen Theorie und der parasitären Theorie ist unstatthaft. Beide Theorien betreffen ganz verschiedene Gebiete. Wir unterscheiden in der Mißbildungslehre formale und kausale Genese. Die formale Genese gibt uns die Entwicklungsgeschichte der Mißbildungen, die kausale Genese sagt aus, durch welche Einflüsse

Digitized by Google

die abweichende Entwicklung bedingt wurde. Am leichtesten ist der Unterschied beim Experiment festzuhalten. Bringen wir Froschlarven in eine Kochsalzlösung bestimmter Konzentration, so erfährt die Entwicklung eine Störung, es tritt unter anderem eine Verzögerung bezw. ein Ausbleiben des Medullarrohrschlusses ein. Die formale Genese dieser Mißbildung wird durch genaue Untersuchung der einzelnen abnormen Entwicklungsstadien festgestellt, wir werden durch diese Untersuchung die Störung des Wachstums der einzelnen Teile erkennen, wir werden aus solcher Erkenntnis vielleicht wichtige Schlüsse auf die normale Entwicklung ziehen können, wir würden aber nie durch die morphologische Untersuchung allein zu der Erkenntnis gelangen können, daß die Störung durch Kochsalzlösung bestimmter Konzentration bedingt war, das heißt, wir könnten durch morphologische Untersuchungen allein die kausale Genese nicht ausreichend beurteilen. Nur in wenigen Fällen — doch muß ich hier auf weitere Ausführungen verzichten — kann die morphologische Untersuchung allein in dem angegebenen Sinn über kausale Genese etwas aussagen. — Jedenfalls geht aus dem angeführten Beispiel wohl der Unterschied von formaler und kausaler Genese hervor. Die Ursache der Mißbildung war die Kochsalzlösung, also eine chemische bezw. physikalisch-chemische.

Ein anderes Beispiel aus der Teratologie zeigt Ihnen den Unterschied gleich deutlich. Die *Rauber*'sche Radiationstheorie oder die *Hertwig*'sche Gastrulatheorie der Genese der Doppelbildungen sind Theorien der formalen Genese und haben als solche hohe Bedeutung — eine Theorie der kausalen Genese der Doppelbildungen ist zurzeit nicht allgemein möglich, doch ist es denkbar, daß durch traumatische Einwirkung auf das befruchtete, in den ersten Entwicklungsstadien befindliche Ei Doppelbildungen entstehen. Ein Trauma kann also die Ursache von Doppelbildungen sein. —

Die Nebeneinanderstellung von *Cohnheim*'scher Theorie und parasitärer Theorie ist nun deshalb so falsch, weil zweifellos die *Cohnheim*'sche Theorie eine Theorie der formalen Genese, die parasitäre Theorie eine solche der kausalen Genese ist.

Das scheint auf beiden Seiten noch nicht klar zu sein. Auch von pathologisch-anatomischer Seite hört man immer wieder, daß die parasitäre Theorie gänzlich unbewiesen sei und so nur eine morphologische Theorie übrig bleibe. Das heißt meines Erach-

Digitized by Google

tens die Verständigung erschweren. Die parasitäre Theorie ist eine Theorie der kausalen Genese, die sich der „traumatischen" oder „mechanischen" Theorie der Geschwulstentstehung an die Seite stellen läßt; die *Cohnheim-Ribbert*'sche Theorie ist eine Theorie der formalen Genese. Sie könnte nur dann auch eine kausale werden, wenn gezeigt werden könnte, daß aus jeder Keimversprengung, aus jeder Materialausschaltung ein Tumor werden müßte, oder daß bestimmte in der versprengten Zelle oder in ihrer Verbindung mit anderen Zellen gelegenen inneren Gründe eine Geschwulstentwicklung notwendig bedingen. — Wir werden uns am Schluß unserer Auseinandersetzung fragen, ob diese Forderungen erfüllt sind.

Über die parasitäre Theorie nun ein allgemeines prinzipielles Urteil zu fällen, dazu liegt nach meiner Auseinandersetzung für den pathologischen Anatomen gar kein Grund vor. Ich halte es nicht einmal für nützlich. Selbstverständlich werden wir jeden Parasitenfund eingehend prüfen und werden gewisse Forderungen zu stellen haben, um den Parasiten als Erreger der Geschwülste bezw. einer Art von Geschwulst anzuerkennen. Diese Forderungen gehen im wesentlichen dahin, daß die Eigenschaften des hypothetischen Parasiten die sichergestellten morphologischen Tatsachen, insbesondere auch das, was wir über formale Genese erkannt haben, bestehen lassen. Daß bei dieser Forderung sich Schwierigkeiten gegen eine parasitäre Theorie aller Geschwülste erheben, habe ich an anderer Stelle betont; deshalb ist ein Erreger, der alle Geschwülste unterschiedslos hervorbringen soll, schwer denkbar, und die Behauptungen der Entdecker derartiger Geschwulsterreger sind mit besonderer Vorsicht aufzunehmen. —

Ich kann aber nicht finden, daß wir pathologischen Anatomen berechtigt sind, für jede Art von Geschwülsten eine parasitäre Theorie auszuschließen. Nur das können wir sagen: Bis jetzt ist noch kein Parasit von Geschwülsten, insbesondere auch kein Parasit der malignen Tumoren festgestellt worden; auch können wir noch keineswegs mit irgendwelcher Sicherheit sagen, daß unsere Erfahrungen einen solchen Parasiten nach sonstigen Analogien unbedingt erforderten. Wir wissen noch gar nichts über die Ursache der bösartigen Geschwülste. Ich weiß daher auch nicht so bestimmt, wie *Braatz*, wer mehr im Dunkeln tappt, und wer sich auf dem richtigen Weg befindet, die Parasitologen oder ihre Gegner. Vielleicht haben für einen Teil der

Digitized by Google

heute als Geschwülste zusammengefaßten Gebilde die Parasitologen recht, für einen anderen ihre Gegner. Morphologische und ätiologische Einteilung der Krankheiten geht durchaus nicht parallel, oft auch nicht klinische und ätiologische Einteilung.

Ich meine, das Beispiel der Tuberkulose zeigt zur Genüge, welche Wandlungen ätiologische, klinische, pathologisch-anatomische Anschauungen in ihrer gegenseitigen Beeinflussung und Ergänzung durchmachen können.

Das Beispiel des Tuberkels ist überhaupt sehr lehrreich für die Onkologie. Welchem Pathologen fällt es ein, Histogenese (formale Genese) und Ätiologie (kausale Genese) des Tuberkels zu verwechseln? Das aber geschieht nicht selten bei den Geschwülsten.

Hiermit wollen wir die parasitäre Theorie verlassen, über welche sich noch viel sagen ließe. Ich glaube, daß wir gerade mit der strengen Unterscheidung formaler und kausaler Genese, die wir aus der Mißbildungslehre gewannen, einen korrekten Standpunkt zur parasitären Theorie einnehmen können.

Ehe wir nun zur formalen Genese der Geschwülste übergehen, die vor allem durch die Teratologie erläutert wird, berühre ich mit einigen Worten die „Reiztheorie" der Geschwülste. Da möchte ich betonen, daß mit der allgemeinen Aussage, die Geschwülste entstünden durch einen „Wachstumsreiz" oder überhaupt durch einen „Reiz", gar nichts gewonnen ist. Es heißt das nicht mehr, als daß das Wachstum der Geschwülste eine Ursache hat. Wir suchen ja gerade nach dem „Reiz", das heißt der Ursache, welche die Entstehung der Geschwülste veranlaßt. Auch die etwas weitergehende Bezeichnung, daß ein „Nervenreiz" die Geschwulstentstehung veranlaßt, ist sehr ungenügend. Wie sollen wir uns diesen Reiz vorstellen? — Zum mindesten müßte gesagt werden, ob wir den Reiz uns als einen chemischen oder mechanischen denken sollen. Ich meine, es ist besser zu sagen: Wir wissen etwas nicht, als mit unklaren Begriffen unsere Unkenntnis zu bemänteln, was selbstverständlich doch nicht auf lange Zeit möglich ist.

Wenden wir uns nun zur formalen Genese der Geschwülste. Da begegnen wir vor allem der *Cohnheim*'schen Theorie, die in neuerer Zeit von *Ribbert* ausgebaut ist. Ganz allgemein kann als Kernpunkt der Theorie bezeichnet werden, daß alle oder wenigstens die meisten Geschwülste auf Grund einer Entwick-

Digitized by Google

lungsstörung entstehen. Das mag uns zunächst genügen, wir werden einige Einzelheiten noch zu erwähnen haben. Ich habe vor kurzem die *Cohnheim-Ribbert*'sche Theorie in meiner „Morphologie der Mißbildungen" erörtert, insbesondere auch eine kleine historische Berichtigung vorgenommen. Darauf möchte ich verweisen. Ich kam bei der Besprechung zu dem Resultat, daß eine Verallgemeinerung der Theorie, das heißt ihre Anwendung auf alle Geschwülste zurzeit noch nicht möglich ist. Wohl aber ist es erwiesen, daß viele Geschwülste auf der Basis einer Entwicklungsstörung wachsen, daß Keimausschaltung, Keimversprengung zweifellos der Geschwulstbildung einen besonders günstigen Boden liefert.

Die Entstehung auf Grund einer Entwicklungsstörung können wir für eine Gruppe von Geschwülsten mit Sicherheit bezw. mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, nämlich für die Teratome und Mischgeschwülste. Da die Mischgeschwülste wieder zahlreiche Übergänge zu den einfach gebauten Geschwülsten erkennen lassen, so können noch eine große Anzahl der histologisch einfach gebauten Tumoren ebenfalls eine Entwicklungsstörung zum Ausgang nehmen, für manche der einfach gebauten Geschwülste ist das sicher nachgewiesen. Doch ist hier eine Verallgemeinerung meiner Ansicht nach nicht statthaft.

Die Idee, daß die Teratome ihre Entstehung einer Entwicklungsstörung verdanken, ist sehr alt, für die Mischgeschwülste hat namentlich *Wilms* in neuerer Zeit Material für diese Annahme herbeigeschafft. Ich glaube, daß man in vielen Fällen für die Kompliziertheit des Baues die Entstehungszeit der Geschwulst in Anspruch nehmen darf. Ich will das sofort an einem Beispiel erläutern, das uns des Interessanten außerordentlich viel bietet und den engen Zusammenhang von Onkologie und Teratologie dartut. Wir kennen am Gaumen Geschwülste vom Charakter der Mischgeschwülste, die oft einen verhältnismäßig einfachen Bau zeigen. So zeigte ein derartiger Rachenpolyp, den *Arnold* beschrieb, Haut mit Härchen, Fett und Knorpel. Auch noch einfacher gebaute Rachenpolypen sind bekannt. Es läßt sich nun zeigen, daß von zweifelloser Doppelbildung an bis zu diesen Tumoren morphologisch alle Übergänge vorhanden sind. Es ist die als Epignathus bekannte Mißbildungsform, die zu den sogenannten parasitischen Mißbildungen gehört, die uns einen Zusammenhang der genannten Geschwülste mit den Mißbildungen

Digitized by Google

herstellen läßt. Ich habe in meiner Arbeit über den Epignathus vier Hauptgruppen unterschieden, um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, die Gruppen unter sich sind durch zahlreiche Übergänge verbunden. Zur ersten Gruppe rechnete ich die seltenen Fälle, in welchen ein unvollkommen ausgebildeter Zwilling mit der Nabelschnur am Gaumen des Autositen inseriert. Die zweite Gruppe wurde durch die Epignathi gebildet, die mehr oder weniger deutlich ausgebildete Organe eines zweiten Individualteils zum Munde heraushängend aufweisen. Der zweite Individualteil inseriert am Gaumen. Durch die Güte des Herrn Geh. Rat. *v. Rosthorn* bin ich imstande, Ihnen ein hierher gehöriges Objekt zu demonstrieren.[1]) — Die dritte Gruppe umfaßt die Fälle, in denen ein Tumor vom Bau eines Teratoms, meist kleincystisch, am Gaumen inseriert. Deutliche Organe sind nicht vorhanden. Doch werden mikroskopisch Derivate aller drei Keimblätter nachgewiesen. Das Präparat, das ich Ihnen vorzeige, entstammt dem pathologischen Institut und ist von mir in meiner erwähnten Arbeit näher beschrieben worden. Die vierte Gruppe endlich umfaßt die schon erwähnten Mischgeschwülste des Gaumens.

Ich habe nun wahrscheinlich gemacht, daß sämtliche ebengenannten Bildungen einheitlich zu erklären sind. Es wird von mir eine Entwicklung sämtlicher Epignathi und entsprechender Geschwülste aus unverbrauchtem Keimmaterial angenommen. Ich stütze mich hierbei einerseits auf die *Marchand-Bonnet*'sche Hypothese, andererseits namentlich auf die Untersuchungen von *Wilms*. Der Unterschied im Bau, die hochgradig verschiedene Komplikation der Bildungen wird durch die verschiedene Embryonalzeit der Ausschaltung bedingt. Der morphologischen entspricht eine entwicklungsgeschichtliche Reihe. Die Entstehungszeit der Anlage für die Mißbildungen der ersten Gruppe ist als die früheste, für die vierte Gruppe als die späteste anzusehen. Noch genauer läßt sich das Verhältnis mittelst des von mir gebrauchten Begriffs der „teratogenetischen Terminationsperiode" ausdrücken. Je komplizierter der Bau, desto früher die teratogenetische Terminationsperiode.[2])

---

[1]) Eine Abbildung werde ich in dem im Druck befindlichen zweiten Teil meiner „Morphologie der Mißbildungen" bringen. — [2]) Vergleiche meine Arbeit über den Epignathus und meine „Morphologie der Mißbildungen. I." Jena. G. Fischer. 1906.

Digitized by Google

Wir können morphologisch alle Übergänge von Doppelbildung zu Geschwulst aufstellen, wir können auch entwicklungsgeschichtlich einen einheitlichen Gesichtspunkt finden. Es fällt durch meine Auffassung der starre Gegensatz, in den man bigerminale und monogerminale Teratome, autochthone und heterochthone Teratome gebracht hat, was ich für keinen unbedeutenden Gewinn halte.

Gestatten Sie mir zur Erläuterung noch ein paar Worte.

Es ist durch das Experiment bewiesen, daß aus einer einfachen Embryonalanlage zwei (und mehr) gänzlich getrennte Individuen hervorgehen können. Wenigstens ist das bei gewissen Tierformen der Fall. Ebenso ist experimentell gezeigt, daß partielle Verdopplungen, zum Beispiel Duplicitas anterior, ganz sicher aus einer Anlage sich entwickeln können. Weiter ist experimentell erwiesen, daß die Fähigkeit der Blastomeren der ersten Teilungsstadien, Ganzbildungen zu erzeugen, mit zunehmender Zerfällung des Eies in Furchungskugeln abnimmt, analoges gilt bei der Erzeugung der Duplicitas anterior. *Spemann* zeigte, daß durch Einschnürung im Zweizellenstadium des Triteneis Duplicitas anterior hervorgebracht wird, auch in späteren Stadien ist eine solche Erzeugung noch möglich, doch weniger leicht, nach der Gastrulation ist die Erzeugung der Duplicitas anterior nicht mehr gelungen. — Die Tatsachen, die sich aus der Beobachtung früher Entwicklungsstadien von Doppelbildungen ergeben, sprechen in gleichem Sinne.

Mit zunehmender Differenzierung nimmt die Potenz der Furchungszellen ab, das dürfen wir nach den Ergebnissen der experimentellen Entwicklungsgeschichte, der Entwicklungsmechanik wohl mit Fug behaupten.

Eine oder mehrere Zellen, in frühen Entwicklungsstadien „ausgeschaltet", das heißt in weiterer Entwicklung gehemmt oder in abnormem Verband zur Entwicklung gebracht, haben eine weit größere Potenz zur Organbildung als später ausgeschaltete unter sonst gleichen Verhältnissen. Eine Blastomere des Zweizellenstadiums ist imstande, eine Ganzbildung zu schaffen. Zellen, die in späterem Stadium, aber noch vor der Differenzierung der Keimblätter aus dem regelrechten Verbande gelöst sind, dürfen wir die Potenz zuschreiben, sehr verschiedenartiges Gewebe zu bilden. Aus solchem könnte wohl keine Ganzbildung, vielleicht aber noch ein einzelnes Organ hervorgehen oder auch mehrere Organe

Digitized by Google

bezw. Körperabschnitte, zum mindesten verschiedenartiges Gewebe, Produkte aller drei Keimblätter. Ist schon völlige Differenzierung aller drei Keimblätter eingetreten, so wird nur ein Zellkomplex, der Zellen aller drei Keimblätter enthält, noch Gewebe bilden können, das histologische Derivate sämtlicher Keimblätter aufweist, Zellen eines Keimblattes werden — wenigstens nicht allzu lange nach der Differenzierung der drei Keimblätter — nicht mehr imstande sein, Gewebe zu bilden, das normalerweise einem anderen Keimblatt entstammt. Also in großen Zügen: Die Potenz der durch fortgesetzte Teilung gebildeten Embryonalzellen nimmt mit fortschreitender Differenzierung ab. Selbstverständlich ist in einzelnen kleinen Gebieten eine strenge Gültigkeit dieses Gesetzes vielleicht nicht vorhanden, aber im großen ganzen ist es gültig. Auf dieses Gesetz bauen wir unsere Anschauungen der Genese der Teratome.

Ich will noch einige Beispiele anführen. — Für die Sacralteratome gilt das gleiche wie für den Epignathus. Auch hier können wir zunächst eine morphologische Reihe aufstellen, wie neuerdings *Nakayama* (Chiari), *Hoffmann*, *Steimann* gezeigt haben; wie es sich aus der vorliegenden Literatur, insbesondere der Monographie *Braunes* ohne weiteres ableiten läßt. Auch *Braune* hat bereits eine ähnliche Reihe aufgestellt. Von dem parasitischen Steißzwilling, ja, wenn man will, vom symmetrischen Pygopagus bis zu Steißgeschwülsten vom Bau einer Mischgeschwulst kann man alle Übergänge zunächst morphologisch nachweisen. Ebensowenig wie beim Epignathus haben wir Ursache, hier bigerminale und monogerminale Teratome zu unterscheiden, wie es *Borst* will. Auch hier können wir für die komplizierteren Bildungen einen früheren, für die einfacher gebauten Bildungen einen späteren Terminationspunkt annehmen. Aufgabe der Forschung ist es für jeden Fall, möglichst sorgfältig die Entstehungszeit bezw. die Terminationsperiode festzustellen. In dieser Weise geht zum Beispiel *Steimann*, der unter *Aschoff* arbeitete, in neuester Zeit vor. — Der Gegensatz von bigerminal und monogerminal muß schwinden, da wir ja auch die Doppelbildungen als monogerminal (eineiig) bezeichnen müssen. Danach hätte die Bezeichnung „bigerminal" nur noch die Bedeutung, daß durch sie der Anschauung Ausdruck gegeben würde, daß einmal nebeneinander zwei völlig gleichmäßig ausgebildete Embryonalanlagen bestanden haben, daß von diesen beiden (eineiigen) Embryonalanlagen aber nur eine

Digitized by Google

ausgebildet, die andere von dem sich ausbildenden Embryo eingeschlossen sei. So dürfen wir uns aber den Prozeß bei den Sacralteratomen sicher nicht vorstellen. Die Tatsache, daß Epignathi sowohl wie Sacralteratome intraamniotisch sich entwickeln, beweist, wie *Marchand* nachdrücklich betont, daß zur Zeit der Bildung des Amnions schon die Anlage des Parasiten an ihrem späteren Ort sein muß. Beim Menschen speziell kennen wir noch kein Stadium ohne Amnion. Wir haben Grund zu der Annahme, daß das Amnion sich durch Dehiszenz bildet. Wie soll nun da eine zweite Embryonalanlage an den Ort ihrer späteren Entwicklung gelangen? Epignathus und Sacralteratome müssen sich an dem Orte, an dem wir sie später finden, differenziert haben. Will man nicht zu der Annahme *Marchands*, daß sie ihre Entstehung einem befruchteten Polkörperchen verdanken, seine Zuflucht nehmen, so bleibt nur die gleichfalls schon von *Marchand* erörterte Theorie der „Blastomerenausschaltung" übrig. Abgesehen von anderen Gründen ist meiner Ansicht nach die zweite Theorie deshalb zu bevorzugen, weil sie uns, wie wir sahen, eine einheitliche Darstellung der Entwicklung sämtlicher Epignathi und Sacralteratome erlaubt.

Ein weiteres Beispiel zeigt Ihnen, daß auch Teratome an anderen Körperstellen eine solche Anknüpfung an Doppelbildungen erlauben. Ich zeige Ihnen hier einen Epigastrius parasiticus, den ich der Güte des Herrn Prof. *v. Beck* (Karlsruhe) verdanke. Es ist nicht schwer, vom Thoracopagus disymmetros Übergänge bis zu diesen Bildungen aufzustellen. Weiterhin gibt es Teratome der Bauch- und Brusthöhle. Ich brauche wohl nicht noch einmal ausführlich auseinanderzusetzen, daß einer solchen morphologischen Reihe auch eine entwicklungsgeschichtliche entsprechen dürfte.

Solche epigastrischen und ähnliche Parasiten können ohne erhebliche Beeinträchtigung des Trägers lange Zeit bestehen bleiben. Dann läßt sich die merkwürdige und doch wieder zu erwartende Tatsache konstatieren, daß eine Entwicklung, ein Wachstum entsprechend der Entwicklung des Autositen statt hat.

Damit ist eine neue Anknüpfung an gewisse in unser Gebiet gehörige Geschwülste gegeben. Dasselbe Verhalten treffen wir bei den Dermoidcysten des Ovariums. Wie insbesondere *Askanazy* in seiner ausgezeichneten Monographie dieser Tumoren betont hat, wachsen die Organteile, die in den Dermoidcysten ein-

Digitized by Google

geschlossen sind, mit dem Träger. Die histologische Entwicklung der Gewebe entspricht ebenfalls dem Alter des Trägers. Am häufigsten finden wir Haare in den Dermoidcysten. Diese Haare wachsen mit dem fortschreitenden Alter des Trägers in die Länge. Auch in der Pigmentierung läßt sich mitunter ein Verhältnis zu dem Alter des Trägers wahrscheinlich machen. Die Dermoide verhalten sich also in dieser Hinsicht wie die parasitischen Doppelbildungen, eine Entwicklung mit dem Alter des Trägers ist bei sehr verschiedenen parasitischen Doppelbildungen, auch bei Steißparasiten beobachtet worden. Andererseits ist wiederholt angegeben, daß eine parasitische Doppelbildung in ihrer Entwicklung doch im Verhältnis zur Entwicklung des Trägers erheblich zurückblieb, dem entspricht die Tatsache, daß manche, ja viele Teratome nicht angeboren manifest sind, sondern sich erst nach Jahren entwickeln. Hier ist eine Analogie zu den übrigen Geschwülsten gegeben. Es sind insbesondere die weniger kompliziert gebauten Teratome, solche, die wohl noch Derivate aller drei Keimblätter, aber nicht völlig ausgebildete Organe enthalten, die sich auch im späteren Lebensalter noch entwickeln. („Embryonale Teratome der Geschlechtsdrüsen" von *Askanazy*.) Daß sie aus unverbrauchtem embryonalen Material entstehen, wird dadurch noch wahrscheinlicher gemacht, daß man histologisch als embryonal charakterisiertes Gewebe häufig in ihnen findet. Hier ist eine interessante Fragestellung gegeben, die in das Gebiet der Entwicklungsmechanik fällt. Worauf beruht es, daß in frühester Zeit ausgeschaltetes Material sich stets noch während der embryonalen Entwicklung differenziert? Offenbar ist eine so bedeutende zeitliche Verschiebung der Organdifferenzierung nicht möglich, als daß zum Beispiel eine untere Körperhälfte mit ihren Organen noch wesentlich nach der embryonalen Periode der Organdifferenzierung zustande kommen kann. *Roux* hat bekanntlich die „zwei kausalen Hauptperioden der Ontogenese" unterschieden in „embryonale" Periode oder „Periode der Organanlage" und „Periode der funktionellen Gestaltung".[1]) — Es ist eine Frage von großer entwicklungsmechanisch-teratologischer Bedeutung, inwieweit unter abnormen Verhältnissen eine zeitliche Verschiebung dieser beiden Perioden möglich ist. Es scheint nun aus den vorliegenden Erfahrungen sich zu ergeben, daß ein einigermaßen geregelter Ablauf beider

[1]) Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen. Heft I, S. 94/95 u. a. a. Orten.

Digitized by Google

Perioden nur bei geringer Verschiebung der zeitlichen Folge gegenüber dem normalen möglich ist. In unserem Beispiel des Epigastrius haben wir in der Entwicklung die beiden *Roux*'schen Perioden noch sehr wohl zu unterscheiden, wenn auch besonders die zweite Periode stark beeinträchtigt ist. In einem Teratom, das Knorpel, Knochen, behaarte Haut, Darmanlage aufweist und erst in späteren Jahren manifest geworden ist, können wir nicht mehr von beiden Perioden sprechen. Es kommt vielmehr die zweite Periode gänzlich in Wegfall, die erste Periode ist eingeschränkt und gestört. Dasselbe gilt auch für die Epignathi der III. Gruppe, von denen vorhin die Rede war.

Hier knüpft sofort ein weiterer entwicklungsmechanischer Gesichtspunkt an. Finden wir zum Beispiel Knochen in Teratomen, so muß dies Knochen ohne „funktionelle Gestaltung" sein. Nicht minder ist Knochen in bewegungslosen Parasiten — wie dieser Epigastrius darstellt — ohne funktionelle Gestaltung. Dasselbe trifft für die Skeletteile der Acardii zu. Wir müssen allerdings dabei die Möglichkeit der Degeneration berücksichtigen. Jedenfalls aber würde eine eingehende Vergleichung der Strukturen solcher Skeletteile mit entsprechenden Fötalknochen und Knochen von Neugeborenen mannigfaltige Aufschlüsse versprechen, und könnte uns in der wichtigen Frage weiterbringen, was als Selbstdifferenzierung, was als abhängige Differenzierung in der Knochenstruktur des Neugeborenen anzusehen ist.

Diese Frage „Selbstdifferenzierung" oder „abhängige Differenzierung", bekanntlich eine so wichtige Fragestellung der entwicklungsmechanischen Analyse, wird für verschiedene Gewebe und Organe durch die parasitären Doppelbildungen nicht minder gefördert als durch die Teratome. Weiter kann hier eine Übertragung neu gewonnener Gesichtspunkte auf verwandte Geschwülste statthaben. — An unserem Epigastrius läßt sich an den äußerlich wohlgestalteten unteren Extremitäten keine Muskulatur nachweisen, dementsprechend waren auch keine Bewegungen während des Lebens beobachtet worden. An Stelle der Muskulatur findet sich ein Fettpolster. Die Haut erscheint dagegen ganz normal mit normaler Behaarung. Sie wies im Leben auch Sensibilität auf. Die sensibeln Nerven standen offenbar mit dem Nervensystem des Autositen in Verbindung, bei Berührung des entzündeten Kniegelenks des Parasiten schrie der Träger. Im Parasiten ist nichts vom Zentralnervensystem vorhanden.

Digitized by Google

In mancher Hinsicht läßt sich hier eine Beziehung finden zu den berühmten Weber-Alessandrinischen Fällen, die bei der Frage nach der Selbstdifferenzierung der Muskulatur eine so große Rolle spielen. In unserem Falle finden wir mit dem Mangel eines Zentralnervensystems auch einen Mangel der Muskulatur und der zugehörigen Nerven. Ob nun der Mangel der Muskulatur ohne weiteres als primär, begründet auf dem Mangel des Nervensystems, anzusehen ist, oder ob wir andere Annahmen machen müssen, das läßt sich nach einem Fall nicht beurteilen, und eine ausführliche Besprechung würde uns zu weit von unserem eigentlichen Thema abziehen. Es galt hier nur zu betonen, daß die behandelten Mißbildungen für diese Frage von Bedeutung sind, und zugleich einen Gesichtspunkt zu gewinnen, den wir nun auf die Geschwülste, insbesondere auf die von uns hier bereits behandelte Gruppe von Geschwülsten, der Teratome und der Mischgeschwülste anwenden wollen. Mir erscheint es unter dem aufgestellten Gesichtspunkt keine unwichtige Fragestellung: Lassen sich aus dem verschiedenartigen Gewebsvorkommen in Teratomen und Mischgeschwülsten Schlüsse auf das stärkere oder geringere Selbstdifferenzierungsvermögen einzelner Organe oder auf eine Abhängigkeit der Differenzierung verschiedener Gewebe voneinander ziehen? Hier kann ich die Fragestellung und die sich ergebenden Antworten nur andeuten, eine eingehende Bearbeitung muß ich aufsparen. Einige Schlüsse sind in der angedeuteten Richtung wohl zu ziehen. Knochen und Knorpel sind neben Bindegewebe wohl am häufigsten in Teratomen, die Derivate aller drei Keimblätter enthalten. Knochen bildet sich auch am häufigsten zu einem Organteil, zu einem Skeletteil aus. Knochen kommt ungleich häufiger vor als z. B. quergestreifte Muskulatur. Wir dürfen also dem Knochen wohl ein höheres Selbstdifferenzierungsvermögen zuschreiben. Jedenfalls besteht absolut keine Abhängigkeit von Knochen und Muskulatur untereinander. — Inwieweit quergestreifte Muskulatur ohne Nerven in Teratomen vorkommt und erhalten bleiben kann, ist eine noch genauer zu prüfende Frage. Meines Wissens ist niemals ein, als solcher erkennbarer abgegrenzter Skelettmuskel in Teratomen gefunden worden.[1]) Dagegen kommt quergestreiftes Muskelgewebe in Teratomen bezw. Dermoiden sicherlich vor. Interessant ist, daß *Askanazy* in einem Dermoid an solchem Muskelgewebe Zeichen

[1]) Vergl. *Askanazy* l. c.

Digitized by Google

der Atrophie feststellen konnte. Häufiger ist jedenfalls das Vorkommen von peripheren Nerven ohne Muskulatur in Dermoiden. — Noch ein Beispiel: Von entodermalen Gebilden finden wir vielleicht am häufigsten Darmschleimhaut, wenigstens Bilder, die dieser am meisten gleichen. Keineswegs ist stets um solche schleimhautähnliche Partien eine Muskularis mit einiger Regelmäßigkeit angeordnet. Mit einiger Vorsicht dürfen wir den Schluß ziehen, daß eine Selbstdifferenzierung der Darmschleimhaut möglich ist. Auch meine ich, daß die Befunde in Teratomen und Dermoiden für die Selbstdifferenzierung von peripheren Nerven sprechen.

Wie weit die eben auf die Teratome angewandten Gesichtspunkte auf andere Geschwülste zu übertragen sind, bedürfte einer eingehenden Prüfung. Ich glaube, daß wir zunächst nur in bezug auf die Geschwülste, die sicher auf Entwicklungsstörungen beruhen, ähnliche Überlegungen anstellen dürfen. Dagegen sind einer entwicklungsmechanischen Analyse alle Geschwülste zugänglich. Jedenfalls haben wir in allen Geschwülsten ein gegenüber dem normalen anders geordnetes Wachstum der Gewebe vor uns. Dieses Wachstum muß in derselben Weise wie das Wachstum des Normalen vom entwicklungsmechanischen Standpunkt analysiert werden. Hierin ist *Beneke* bereits vorangegangen. Er hat darauf hingewiesen, daß auch in Geschwülsten das Wachstum der Gewebe in gegenseitiger Abhängigkeit sich vollzieht. Auch gibt *Albrecht* eine ähnliche Fragestellung. Allerdings sollte man bei derartigen Fragestellungen nicht vergessen, daß sie vielfach nur eine genauere Formulierung von Fragestellungen und Gedanken enthalten, die auch vor der entwicklungsmechanischen Betrachtung die Pathologen bereits geleitet haben. Damit wird keineswegs die Bedeutung der Bestrebungen herabgesetzt, aus der Entwicklungsmechanik neue Gesichtspunkte für die pathologische Anatomie zu gewinnen.

Eine für die Geschwulstlehre sicher hochbedeutsame Tatsache ist die Metastasenbildung der Teratome. Nicht nur können Karzinome oder Sarkome in Dermoidcysten zum Beispiel entstehen und dann selbstverständlich Metastasen erzeugen, sondern vielmehr es können Teratome als solche metastasieren. Die Metastasen zeigen dieselbe bunte Gewebszusammensetzung wie der primäre Tumor. Die Anhänger der parasitären Theorie halten diese für die malignen, metastasierenden Geschwülste in erster Linie für bedeutungsvoll. In den metastasierenden Teratomen

Digitized by Google

sehen wir, daß auch Geschwülste, die sicher auf Basis einer Entwicklungsstörung sich aufbauen, metastasieren können. Will man das maligne Wachstum einer Geschwulst auf Eindringen eines Parasiten zurückführen, so bieten die metastasierenden Teratome einer solchen Anschauung zweifellos die größten Schwierigkeiten, wie denn überhaupt die Morphologie der Metastasenbildung nicht gerade die parasitäre Theorie begünstigt.[1]) Doch möchte ich, meiner vorhin ausgesprochenen Absicht getreu, über die parasitäre Theorie aus morphologischen Ergebnissen nicht allgemein zu urteilen, der Versuchung widerstehen, für bestimmte Geschwülste schon jetzt die parasitäre Theorie auszuschließen. Ich darf aber wohl bei dieser Gelegenheit aussprechen, daß auch den Anhängern der parasitären Theorie etwas Zurückhaltung in ihren Behauptungen empfohlen werden dürfte.

Durch die Untersuchung der Teratome, die uns aus den parasitären Doppelbildungen verständlich wurden, fällt nun auch Licht auf die Mischgeschwülste. Es ist insbesondere das Verdienst von *Wilms*, die Entwicklung der Mischgeschwülste auf Grund einer Entwicklungsstörung außerordentlich wahrscheinlich gemacht zu haben, wenn auch der Gedanke bereits vor *Wilms* mehrfach ausgesprochen ist. Wir kennen Mischgeschwülste, die sich aus Derivaten nur des mittleren Keimblattes zusammensetzen, zum Beispiel viele Mischgeschwülste der Niere. Für diese werden wir im allgemeinen eine spätere teratogenetische Terminationsperiode annehmen dürfen, als für Geschwülste, die aus Derivaten aller Keimblätter bestehen. Wir können uns vorstellen, daß die Keimausschaltung, die den Ausgangspunkt solcher Mischgeschwülste bildet, erst zu einer Zeit eintrat, als das Mesoderm sich völlig von den beiden primären Keimblättern differenziert hatte. Es kann bei genauerer Untersuchung im einzelnen Fall wohl gelingen, die Entstehungszeit genauer zu umgrenzen.

Auch hier haben wir dieselbe Forschungsmethode anzuwenden wie in der Teratologie.

Wir betrachten nun ein weiteres Ergebnis der Geschwulstlehre, das eine neue Verknüpfung mit der Teratologie bedingt. Bis jetzt haben wir im wesentlichen Keimmaterialausschaltung angenommen, es ist nun eine schon seit langer Zeit anerkannte Tatsache, daß Geschwülste besonders häufig aus embryonal verlagerten Gewebsteilen ihren Ursprung nehmen, einer soge-

[1]) Dies ist unter andern auch von *Borst* betont.

Digitized by Google

genannten „Keimversprengung" ihre Entstehung verdanken. Ich erinnere an die Hypernephrome, an viele Gliome, Enchondrome, zum Teil also Geschwülste, welche nur aus einem Gewebe, wenigstens vorwiegend nur aus einem Gewebe, bestehen.

Wir können uns derartige Verlagerungen gerade durch ein genaueres Studium der Teratologie vergegenwärtigen und werden bald zu der Erkenntnis geführt, daß das, was wir als „Verlagerung" bezeichnen, ganz verschiedenen Vorgängen der formalen Genese entsprechen kann. Es sind zum mindesten zwei verschiedene Arten der Entstehung von „Verlagerung" zu unterscheiden: die gehemmte Rückbildung eines Organs, das in größerer Ausbildung angelegt wurde, als seiner Ausdehnung im erwachsenen Zustand entspricht, und die fötale Transplantation. In meiner „Morphologie der Mißbildungen" habe ich darüber genauere Ausführungen gegeben. Außerdem kann eine Verlagerung bei gestörten Wachstumsvorgängen, wie wir sie bei Mißbildungen finden, besonders häufig zustande kommen. Nicht allzu selten finden wir daher Mißbildung und Geschwulst nebeneinander. Hierfür kann ich Ihnen ein schönes Beispiel anführen, das durch *Gredig* und mich untersucht wurde. Wir haben bei Spina bifida lumbosacralis in verschiedenen Fällen eine eigentümliche Entwicklungsstörung von Kleinhirn, Pons, Medulla oblongata und Halsmark beobachtet. Kleinhirnsubstanz war tief in den Rückenmarkskanal verlagert, Medulla oblongata und Halsmark gegeneinander verschoben. Hierbei kam es zu Gliawucherungen, wir können in einem Fall wohl direkt von einem kleinen Gliom reden. Dieses war von abnorm verlagerter Glia ausgegangen. Es ist ja verständlich, daß bei derartigen Entwicklungsstörungen eine Veränderung der gegenseitigen Wachstumsbeeinflussung der verschiedenen Gewebe eintreten muß, und hierdurch wird eine tumorartige Wucherung eines Gewebes, in unserem Fall der Glia, wie mir scheint, leichter denkbar. Daß derartige Tumoren, auf Grund einer Entwicklungsstörung intrafötal entstanden, eine weitere größte Schwierigkeit für eine Verallgemeinerung der parasitären Theorie darstellen, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden.

Hier muß ein Punkt betont werden. Nicht jede Geschwulst, die angeboren ist, darf ohne weiteres auf eine Entwicklungsstörung zurückgeführt werden. Es bliebe immer denkbar, daß eine Geschwulst auch als fötale Erkrankung aufgefaßt werden kann. Als fötale Erkrankung werden wir, im Gegensatz zur Entwick-

Digitized by Google

lungsstörung, solche vom Normalen abweichenden Vorgänge des fötalen Lebens definieren, die eine Übereinstimmung mit krankhaften Vorgängen des postfötalen Lebens aufweisen. Fötale Entzündung, fötale Syphilis sind solche Prozesse. Wenn wir nun zum Beispiel zugeben, daß im postfötalen Leben Fibrome auf Grund einer chronischen interstitiellen Entzündung entstehen, so wäre es denkbar, daß zum Beispiel angeborene Fibrome dieselbe Herkunft hätten. Der Nachweis, daß ein Tumor kongenital ist, genügt daher nicht in allen Fällen, um denselben als beruhend auf Entwicklungsstörung zu charakterisieren.

Ich komme mit den angeborenen Geschwülsten auf die *Cohnheim-Ribbert*'sche Theorie nochmals zurück. Für einen Teil der Geschwülste ist dieselbe als Theorie der formalen Genese hochbedeutungsvoll. Wir können heute zum Beispiel mit Sicherheit schon sagen, daß keine Dermoidcyste, kein Teratom ohne Entwicklungsanomalie möglich ist. Für eine große Reihe einfach gebauter Geschwülste ist die *Cohnheim*'sche Annahme höchst wahrscheinlich. Aber was *Cohnheim* ursprünglich wollte, eine Verallgemeinerung für alle Geschwülste, ist bis jetzt sicher nicht zulässig. Auch die *Ribbert*'schen Modifikationen, insbesondere seine Lehre von der Entstehung des Karzinoms, beheben die Schwierigkeiten nicht. Für das Karzinom nimmt *Ribbert* bekanntlich die Möglichkeit einer postembryonalen Zellausschaltung an. Weitere Ausführungen lasse ich beiseite, ich will nur noch bemerken, daß die Transplantierbarkeit des Karzinoms jedenfalls die *Ribbert*'sche Ansicht nicht stützt, daß die gewöhnlichen Wachstumsvorgänge zur Erklärung des Wachstums der malignen Geschwülste ausreichen. Normale Epithelzellen, transplantiert, liefern kein Karzinom. Ich bin der Ansicht, daß für jede Geschwulstform im speziellen geprüft werden muß, ob sich eine Entwicklungsstörung als in der formalen Genese vorhanden wahrscheinlich machen läßt.

Aber selbst wenn wir die *Cohnheim-Ribbert*'schen Theorien als für die formale Genese geltend verallgemeinern wollten, so wäre damit die kausale Genese noch nicht gefördert. Denn auch für die Tumoren, für welche Entwicklungsstörung eine notwendige Voraussetzung der Entstehung ist, ist damit noch keineswegs die kausale Genese erkannt. Keimmaterialausschaltung kommt vielleicht, Verlagerung ganz sicher auch vor, ohne daß Geschwülste aus diesem Vorgang folgen. Hier kann durch eine genauere ent-

Digitized by Google

wicklungsmechanische Analyse kausal wohl noch manches geleistet werden. Es ist mit der experimentellen Erzeugung von teratomähnlichen Bildungen bereits der Anfang gemacht worden und damit der Weg, wie eine solche Analyse angegriffen werden kann, gezeigt worden.

In der jetzigen Gestalt aber ist die *Cohnheim*'sche Lehre auch auf dem Gebiete, auf dem sie sicherlich gilt, keine Beantwortung der kausalen Genese. Es wäre von großer Bedeutung, wenn insbesondere die Tumorenbildung der Kaltblüter[1]), die ein soviel günstigeres Experimentalobjekt darstellen, einer genaueren Untersuchung unterzogen würden, dadurch würden wir mehr Aussicht gewinnen, durch das Experiment am Embryo vielen Fragen der Geschwulstlehre, die auf entwicklungsgeschichtlichem Gebiete liegen, näher zu kommen. Für den Morphologen sind jedenfalls Entwicklungsgeschichte und Entwicklungsmechanik die Wissenschaften, von denen er für weitere Forschungen auf dem Gebiet der Geschwülste die treueste Hülfe erwarten darf. Nicht von einer bestimmten vorgefaßten Meinung aus dürfen wir dieses schwierigste Gebiet der pathologischen Anatomie in Angriff nehmen, es ist hier Platz für friedliches Nebeneinanderarbeiten verschiedener Forschungsrichtungen. So wird sich unsere Erkenntnis schrittweise vervollkommnen.

[1]) Vergl. *Pick*, Der Schilddrüsenkrebs der Salmoniden. Berliner klin. Wchschr. 1905.

Digitized by Google

Eis, Eisen und Eiweiß.

Von **G. Quincke.**

1. Unter einer ölartigen Flüssigkeit soll im folgenden jede Flüssigkeit verstanden werden, welche an der Grenze mit einer anderen Flüssigkeit Oberflächenspannung zeigt.

Eine konzentrierte wässerige Salzlösung kann an der Grenze mit reinem Wasser oder schwächerer Salzlösung eine Oberflächenspannung zeigen, ölartig sein. Die gemeinsame Grenze hat das Bestreben, möglichst klein zu werden.

Aus einer warmen Lösung scheiden sich bei der Abkühlung (oder bei Wasserverlust) die gelösten Stoffe zunächst als ölartige überkaltete Flüssigkeit ab, die später bei zu großer Überkaltung erstarrt. Die erstarrten (kristallisierten) Teilchen können durch Kontakt benachbarte überkaltete Flüssigkeit zum Erstarren (Kristallisieren) bringen, sobald sie nicht durch eine unmerklich dicke ölartige Fremdschicht davon getrennt sind. Die Erstarrung der gelösten Stoffe erfolgt in kurzen Zwischenräumen oder periodisch.

Jedes Wasser, auch das reinste Wasser, enthält noch Spuren Salz. Beim Abkühlen des Wassers scheiden sich Eiskristalle und ölartige Mutterlauge in kurzen Zwischenräumen oder periodisch ab. Die ölartige Mutterlauge bildet dünne Lamellen oder Schaumwände wie das Seifenwasser des Seifenschaums. Dünne, klebrige, ölartige Lamellen von einer Lösung größerer Konzentration in einer Lösung derselben Substanz von kleinerer Konzentration bilden Falten, gerade und gewundene Röhren, Zylinder oder Kegel, Kugeln oder Blasen, offene und geschlossene Schaumkammern mit sichtbaren und unsichtbaren Schaumwänden. Die Geschwindigkeit, mit der diese Formen entstehen oder aufeinanderfolgen, hängt von der Größe der Oberflächenspannung und Klebrigkeit der ölartigen Flüssigkeit und ihrer Umgebung ab, oder von der Geschwindigkeit, mit der die Lamellen aus ölartiger Salzlösung entstehen und erstarren, das heißt von der Geschwindigkeit, mit der das salzhaltige Wasser erkaltet wird.

Digitized by Google

Dünne, feste Lamellen verhalten sich wie solche aus sehr klebriger Flüssigkeit.

Die Oberflächenspannung der ölartigen, unsichtbaren Lamellen, welche bei der Abkühlung des salzhaltigen Wassers periodisch auftreten, nimmt mit der Dicke der Lamelle und der Konzentration der Salzlösung ab. Bei weiterer Abkühlung wird die Salzlösung immer konzentrierter, die Schaumwände aus ölartiger Salzlösung immer dünner. Schließlich erstarrt auch die konzentrierte Salzlösung zu Eis und festem Salz.

Es entstehen Eisschichten mit verschiedenem Salzgehalt. Durch Druck oder Wärmestrahlung der Sonne schmelzen die salzhaltigen Stellen des Eises eher als das reine Eis.

Das Eis wird klar, wenn aus den zusammenhängenden Schaumwänden, welche bis an den Rand der Eismasse reichen, die ölartige Salzlösung abfließen kann. Aus geschlossenen Schaumwänden im Inneren des Eises kann sie nicht abfließen, und das Eis bleibt hier trübe. Dadurch entstehen die blauen und weißen Bänder des Gletschereises.

Die sechsseitigen Säulen des langsam gefrorenen Seeeises oder des künstlichen, in Metalltrögen langsam gefrorenen Eises sind durch normal zur Wasseroberfläche gestellte Schaumwände voneinander getrennt. Je geringer der Salzgehalt des Wassers vor dem Gefrieren war, um so größer sind die Schaumkammern, die sechsseitigen Säulchen, um so dünner werden die Schaumwände, um so schwerer lassen sich die Schaumwände gegeneinander verschieben.

Die Haarspalten im klaren Gletschereis sind diese feinen Schaumwände aus ölartiger Salzlösung.

Derselbe klare Eisblock wird mit einer durch 1 Kilo bis 50 Kilo belasteten *Bottomley*'schen Drahtschlinge um so schneller durchgeschnitten, je größer die Belastung ist. Die Schnittfläche erscheint trübe von erstarrten nebeneinanderliegenden Schaumblasen aus ölartiger Salzlösung, von anderer Lichtbrechung als die Umgebung. Die Schaumblasen sind um so kleiner, je schneller die Schnittfläche entstand, je schneller das durch einseitigen Druck geschmolzene Eis wieder gefroren ist.

Die Gletscherkörner sind Schaumkammern, mit reinem oder salzarmem Eise gefüllt, und durch sichtbare oder unsichtbare Schaumwände von (gefrorener) ölartiger Salzlösung voneinander getrennt. Durch Druck oder die Wärmestrahlung der Sonne

Digitized by Google

schmelzen diese salzhaltigen Stellen eher als das reinere Eis im Innern der Schaumkammern. Das Gefüge des Eises längs der Korngrenze wird dadurch gelockert und die *Forel*'schen Streifen werden sichtbar.

Bei schnell gefrorenem Wasser bilden die unsichtbaren Schaumwände gewundene Röhren oder parallele Fasern, normal zur Oberfläche des Wassers. Es entstehen offene Schaumkammern mit zusammenhängenden Wänden. Die Fasern oder offenen Schaumkammern sind um so dünner, je salzhaltiger das Wasser war, und je schneller es gefroren ist.

Sehr verdünnte Lösungen verschiedener Salze geben, unter ähnlichen Bedingungen langsam gefroren, ölartige Lamellen mit verschiedener Viskosität und verschiedener Oberflächenspannung oder Kugeln, Blasen, Röhren und Schaumwände von verschiedener Gestalt. Die verschiedenen Formen ließen sich bei langsamem Gefrieren in Eis aus ausgekochtem Wasser mit drei Milliontel Prozent Kochsalz oder äquivalenten Mengen von KCl K_2CO_3 Na_2SO_4 $CaCl_2$ $MgCl_2$ $Al_2(SO_4)_3$ unterscheiden.[1])

Druck mit einer Stahlspitze spaltet das Eis mit Bruchflächen, die an der Stelle der unsichtbaren Schaumwände liegen, an der Außenfläche mit faserigem Bruch, im Innern mit muschligem Bruch. An den Stellen am leichtesten, wo sich die salzhaltige Mutterlauge beim Frieren angereichert hatte. Das Eis ist um so härter, je weniger Salz es enthält.

Die Schaumwände aus ölartiger Salzlösung erklären auch die schwankenden Messungen der Plastizität des Eises, deren Abnahme mit sinkender Temperatur, die Bänderstruktur des Gletschereises, die wachsende Größe des Gletscherkorns mit Annäherung an den Fuß des Gletschers.

Beim Auftauen zerfallen die parallelen Fasern in parallele Reihen von Kugeln oder Linsen, deren jede eine luftleere oder mit verdünnter Luft gefüllte Blase enthält.

Aus lufthaltigem Wasser scheidet sich beim Gefrieren die Luft, wie die in Wasser gelösten Salze, in kurzen Zwischenräumen oder periodisch aus, und es entstehen normal zur Oberfläche zylindrische und kegelförmige Röhren oder kugelförmige Blasen, mit Luft gefüllt. Die weißen Stellen des Eises mit Luftblasen sind auch die salzreichsten.

---

[1]) *G. Quincke*, Drude, Ann. d. Phys., 18, p. 28, Taf. I, Fig. 224 a. b. 1905.

Digitized by Google

Eis von 0° ist eine flüssige Gallerte. Der flüssige Inhalt und die Wände der Schaumkammern bestehen aus klebriger Flüssigkeit. Bei der Regelation fließen zwei Brocken von flüssiger Gallerte zusammen, indem die ölartigen Wände sich vereinigen und der Inhalt der Schaumkammern zusammenfließt.

2. Die durch Druck oder Sonnenstrahlung gebildete Salzlösung läßt an den von ihr erfüllten Hohlräumen im Seeeis, künstlichen Eis oder Gletschereis die Formen erkennen, welche die Grenze der ölartigen Salzlösung und des Wassers kurz vor dem Gefrieren des Wassers unter dem Einfluß der Oberflächenspannung angenommen hatte. Beim Schmelzen kontrahiert sich das Eis. So entstehen im Seeeis durch Druck und Wärmestrahlung in horizontalen Schichten parallel der erkalteten Wasseroberfläche die *Tyndall*'schen Schmelzungsfiguren, luftleere Blasen, Eisblumen und Tannenbäume mit Astwinkeln von 120° und 90°, wie man sie beim Eintrocknen von Colloidlösungen oder bei der Kristallisation wässeriger Salzlösungen erhält.

Diese Formen, welche die periodisch abgeschiedenen Schichten ölartiger Salzlösung beim Gefrieren und Auftauen des salzhaltigen Eises annehmen, müssen sich wiederfinden und finden sich in der Tat wieder bei allen klebrigen Flüssigkeiten, welche sich periodisch und ölartig in anderen Flüssigkeiten ausscheiden durch Temperaturänderung oder durch Wasserverlust oder durch chemische Prozesse. Die Gestalten, welche die ölartigen Lamellen oder die von ihnen umschlossenen Schaumkammern annehmen, müssen dabei, wie bei dem salzhaltigen Wasser, von der Oberflächenspannung und Klebrigkeit der ölartigen Lamellen abhängen und von der Geschwindigkeit, mit der dieselben entstehen oder sich lösen.

3. Sternblumen, Tannenbäume, Dendriten. Die sternförmigen *Tyndall*'schen Schmelzungsfiguren im Seeeis zeigen oft sechs horizontale außen abgerundete Blätter, welche eine zentrale Blase umgeben. Diese Sternblumen mögen in folgender Weise entstanden sein.

In dem von oben erkalteten Seewasser scheiden sich Eis und Salzlösung in kurzen Zwischenräumen oder periodisch aus. In einer horizontalen Schicht verdünnter Salzlösung zwischen festem Eis haben sich drei vertikale Schaumwände aus ölartiger konzentrierter Salzlösung gebildet, welche in einer gemeinsamen vertikalen Kante zusammenstoßen mit Neigungswinkeln von 120°.

Digitized by Google

An den Berührungsstellen mit der Salzlösung schmilzt das feste Eis, die aus sehr klebriger Flüssigkeit bestehenden vertikalen Schaumwände rollen sich wie dünne, feste Lamellen oben und unten zu einer Röhre ein, die dann an den Enden unter dem weiteren Einfluß der Oberflächenspannung sich schließt. Hatten die beim Frieren des Wassers ausgeschiedenen Luftbläschen sich nach der gemeinsamen Kante der drei Schaumwände hingezogen und hier zu einer kleinen Blase vereinigt, so stellen sich die gebildeten sechs Röhren normal zur Oberfläche dieser zentralen Blase. Das Volumen der sechs radialen Röhren kann zunehmen, indem Wasser durch die ölartigen Wände von außen nach innen diffundiert. Bei weiterer Abkühlung erstarrt die Salzlösung zu einem Gemenge von Eis und Salz. Bei der Einwirkung der strahlenden Wärme schmilzt dies Gemenge eher als die salzärmere Umgebung, und es entsteht eine von Flüssigkeit erfüllte sechsblättrige Sternblume mit einer zentralen Blase, wie sie *Tyndall*[1]) und *Hagenbach*[2]) abgebildet haben. Häufig liegt die gemeinsame Kante der drei Schaumwände in der Mitte von einer oder mehreren großen runden Blasen.

Wird zufällig an einem Rande der drei vertikalen Schaumwände das feste Eis später geschmolzen als an dem anderen, so entsteht nur eine radiale Röhre, die Sternblume hat weniger als sechs Blätter.

Werden die drei vertikalen ölartigen Lamellen dünner und länger, indem sie von außen Wasser aufnehmen und neue ölartige Schaumwände in ihrem Innern entstehen, so bilden sie Falten. Durch das Zusammenrollen der faltigen Lamellen entstehen dann die gezackten Blätter der *Tyndall*'schen Sternblumen.

Die ölartige Salzlösung kann auch zu einem Gemenge von Eis und Salz erstarren, wenn sich die Lamellenränder erst gekrümmt und noch keine geschlossene Röhre gebildet haben. Oder die Schaumwände können sich auch von dem seitlichen Rande aus zu flachen Spiralen zusammenrollen.

Mit der Entstehungsgeschwindigkeit der ölartigen Lamellen und der Dicke und Klebrigkeit der Schicht, in der sie entstehen, wechseln die Formen, die sie beim Zusammenrollen annehmen. Statt der Sternblumen können auch verzweigte Äste oder Ge-

[1]) *J. Tyndall*, Heat p. 111, Fig. 33, 1865.

[2]) *Ed. Hagenbach-Bischoff*, Verh. Naturf. Ges. Basel, VIII, Taf. VII, 1889.

Digitized by Google

bilde entstehen, wie Tannenbäume, Federfahnen, Dendriten oder wie Farn- und Palmenblätter.

Ich habe bei Leimchromatlösung[1]), welche auf Quecksilber eintrocknete, bei Dicken von 0,000096 bis 0,000341 mm ganz verschiedene Formen gefunden. In den dünnsten Schichten bildeten die ölartigen Schaumwände feine Kreisbogen mit Neigungswinkeln von 90°; dann mit wachsender Schichtdicke Dendriten mit kreisförmigen Ästen, deren Länge mit wachsender Schichtdicke abnahm, während die Dicke der Äste und deren Neigungswinkel gegen den Hauptast zunahm. Bei noch größerer Schichtdicke entstanden Palmenblätter. Auf fester Unterlage entstanden Dendriten mit anderen Formen als auf flüssiger Unterlage. Dieselbe Leimchromatlösung bildet verschieden gestaltete Schaumwände oder verschieden gestaltete Schaumkammern, wenn sie mit verschiedener Geschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen eintrocknet.

In ähnlicher Weise können auch die ölartigen Lamellen in den dünnen Schichten zwischen festem Eis bei wechselnder Schichtdicke statt der Sternblumen Tannenbäume oder Dendriten bilden, die bei der weiteren Abkühlung zu einem Gemenge von Eis und Salz erstarren und bei der Bestrahlung zuerst schmelzen und dadurch sichtbar werden. *Tyndall* und *Hagenbach* haben diese Tannenbäume und Dendriten beobachtet und abgebildet.

4. Sphärokristalle von Kieselsäure und Stärke. Beim Eintrocknen wässeriger Colloidlösungen scheiden sich periodisch dünne Lamellen aus sehr klebriger ölartiger Flüssigkeit aus, die sich dann zusammenrollen zu Röhren. Die Röhren können durch Oberflächenspannung allmählich Anschwellungen bilden und in längliche oder kugelförmige Blasen zerfallen. Dann entstehen ähnlich den *Tyndall*'schen Sternblumen die Sterne oder Sphärokristalle, die ich bei Kieselsäure, Stärke, frisch entstandenem Calciumkarbonat, Schwefel beschrieben habe.[2])

5. Eisen und Kohle (oder andere in flüssigem Eisen lösliche Fremdstoffe) verhalten sich wie Eis und Salz, scheiden bei der Abkühlung periodisch dünne, klebrige, ölartige Lamellen aus, die unter dem Einfluß der Oberflächenspannung und Klebrigkeit ähnliche Formen annehmen wie die dünnen Lamellen

[1]) *G. Quincke*, Drude, Ann. d. Phys., 13, p. 71, Fig. 175 a. b. c., 1904.

[2]) *G. Quincke*, Drude, Ann. d. Phys., 9, p. 804, Fig. 86 a. b.; p. 825, Fig. 97, 98. 1902.

Digitized by Google

aus ölartiger Salzlösung im erstarrenden Eis. Diese Formen bedingen das mikroskopische Gefüge des Eisens und Stahls und hängen — wie beim salzhaltigen Eise — von der Geschwindigkeit der Abkühlung (Härtung bei verschiedener Temperatur durch Ablöschen in Metallbad, Öl, Wasser, Kältemischung) und der Geschwindigkeit des Auftauens (Aufwärmen, Anlassen) ab.

Bei langsamer Abkühlung scheidet sich aus dem geschmolzenen Stahl oder kohlehaltigen Eisen periodisch Eisenkarbid Fe_3C[1]), bei schneller Abkühlung Kohle und Fe_3C, vielleicht noch ein anderes Eisenkarbid ab. Bei höherer Temperatur (über 800 oder 1000°), wo das Eisenkarbid teilweise (oder ganz?) zerfallen ist, ist vorwiegend Kohlenstoff im Eisen gelöst — als Graphit —, bei niedrigerer Temperatur vorwiegend Karbid. Die Löslichkeit von C und Fe_3C nimmt mit sinkender Temperatur ab. Bei höherer Temperatur scheidet sich bei der Abkühlung periodisch Kohle aus, als ölartige Flüssigkeit, die schnell zu Graphit (Kristallen?) erstarrt. Bei niedriger Temperatur Eisenkarbid, ebenfalls periodisch als ölartige Flüssigkeit, die auch später (zu Kristallen?) erstarrt.

Eigentlich entstehen bei der Abkühlung zwei ölartige Flüssigkeiten A und B, welche die gleichen Bestandteile, aber jede in verschiedener Menge enthalten, eine größere Menge eisenreiche Flüssigkeit A und eine kleinere Menge eisenärmere Flüssigkeit B, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Die eisenreichere Flüssigkeit A erstarrt bei der Abkühlung eher als die eisenärmere Flüssigkeit B.

Während genügend langsamer Abkühlung bildet die ölartige Flüssigkeit B Tropfen, Blasen oder geschlossene Schaumkammern, wie Seifenschaum, wenn die Temperatur hoch ist und die Flüssigkeiten A und B wenig klebrig sind. Bei niedrigerer Temperatur, wenn die periodisch abgeschiedenen dünnen, ölartigen Lamellen B und deren Umgebung A aus sehr klebriger Flüssigkeit bestehen, rollen sich die dünnen Lamellen unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zusammen zu Spiralen, geraden oder gewundenen Hohlzylindern oder Hohlkegeln, gewundenen oder wellenförmig gefalteten Lamellen, wie ein Korkenzieher oder wie ein Hobelspahn oder wie eine Haarlocke. Es entstehen offene Schaumkammern. Bei diesen liegen oft eine Reihe von einer

[1]) *F. Mylius, F. Förster* u. *G. Schöne*, Zeitschr. f. anorg. Chem., 13, p. 38, 1896.

Digitized by Google

ölartigen sichtbaren oder unsichtbaren Hülle bekleidete Falten oder Fäsern oder Schrauben nebeneinander.

Je nach dem größeren oder geringeren Grade der Klebrigkeit beider Flüssigkeiten A und B, der durch Aufwärmen erheblich beeinflußt wird, können diese gewundenen Lamellen allmählich wieder zu zylindrischen oder kegelförmigen Röhren zusammenfließen und die Röhren wieder unter dem Einfluß der Oberflächenspannung Anschwellungen und Einschnürungen bekommen oder weiter in eine Reihe getrennter Kugeln zerfallen.

Je mehr Eisenkarbid vorhanden ist, um so mehr ölartige Flüssigkeit B, um so mehr und um so dickere Schaumwände werden sich bilden, um so kleinere, geschlossene oder offene Schaumkammern werden entstehen. Außerdem bestimmen Abkühlungsgeschwindigkeit und Dauer des überkalteten Zustandes der Eisenlösung (der nach den *Dufour*'schen Untersuchungen über Hagelbildung[1]) wieder von der relativen Oberfläche der überkalteten Flüssigkeit abhängt) oder die Periode, in welcher die Abscheidung des ölartigen Eisenkarbids erfolgt, die Wirkungsdauer von Oberflächenspannung und Viskosität und damit Größe, Wanddicke und Form der Schaumkammern.

Da sich Eisenkarbid und Eisen beim Abkühlen und Erstarren verschieden stark zusammenziehen, entstehen Spannungen an der Oberfläche der Schaumwände. Kohlehaltiges Eisen und Stahl spalten, wie das salzhaltige Eis, besonders leicht an der Oberfläche der Schaumwände.

Dieselben Formen wie bei salzhaltigem Eis, das verschieden schnell gefroren und verschieden schnell getaut ist, sind auch schon früher von anderen Forschern auf den Bruchflächen und geätzten Schliffflächen von kohlenstoffhaltigem Eisen beobachtet worden — wellenförmige Schichten, gerade und gewundene Fasern, Spiralen, Tannenbäume, Sternblumen, Dendriten, Palmenblätter oder sechsseitige Schaumkammern, Schaumflocken, Blasen und Kugeln. Sie erklären sich wie die Tannenbäume und Sternblumen im Seeeis durch wechselndes Erkalten und Erwärmen über den Gefrierpunkt des Eisens (Ferrits) und des Eisenkarbids (Cementits), welche durch die von *Gore*[2]) und *Barrett*[3]) entdeckte Recaleszenz des Eisens nachgewiesen sind, und durch

[1]) *L. Dufour*, Pogg. Ann., 114, p. 534, 1861.
[2]) *Gore*, Proc. Roy. Loc., 17, p. 260, 1869.
[3]) *Barrett*, Phil. Mag., 46, p. 472, 1873.

Digitized by Google

die Annahme, daß diese Substanzen, wie alle anderen Stoffe, auch bei Temperaturen unter ihrem Schmelzpunkt sehr klebrige Flüssigkeiten sind.

Farnblätter auf der Bruchfläche von Bessemerstahl, gewellte Bruchflächen auf Stahlblöcken, teilweise mit Zickzack von 90° hat *A. Martens*[1]) abgebildet. Man hat diese Zickzacklinien, welche auch bei geätzten Flächen anderer Metalle vorkommen, wohl für Kristallflächen von Zwillingen gehalten. Ich kann darin aber nur erstarrte deformierte Schaumwände sehen.

Sechsarmige und dreiarmige Sphärokristalle auf Stahlbrüchen, Linsen und Spaltflächen auf Spiegeleisen, ähnlich den von *Hagenbach* beobachteten Schmelzungsfiguren am Gletschereis, sind ebenfalls von *A. Martens*[1]) beobachtet worden.

Osmond[2]) unterscheidet auf den geätzten Flächen des Stahls mit 0,45 bis 1,6% Kohlenstoff vier verschiedene Formen:

Martensit, Gebilde von sehr feinen Nadeln, die nach drei Richtungen gerichtet sind und eine gute Härtung des Stahls charakterisieren.

Troostit, Gebilde, welche auftreten, wenn man den Stahl bei etwas zu niedriger Temperatur härtet oder in einem weniger wirksamen Bad als kaltes Wasser (z. B. in Öl).

Austenit, bildet sich, wenn man alle Bedingungen übertreibt, welche den Härtegrad der Härtung vermehren.

Sorbit, bildet sich beim Aufwärmen des Stahls und ist eigentlich Perlit, alternierende Lamellen von Eisen (Ferrit) und Eisenkarbid (Cementit), mit sehr kleinen Elementen, die das Mikroskop nicht sehen kann.

Diese, von *Osmond* in schönen Photographien abgebildeten Formen lassen erkennen, daß Martensit und Troostit den *Tyndall*schen Eisblumen ähnlich sind.

Sechsarmige und dreiarmige Sphärokristalle auf geätzten Stahlflächen haben *E. Heyn*[3]) und *C. Benedicks*[4]) photographiert.

[1]) *A. Martens*, Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure, 1878, 22, Taf. IX, Fig. 8 a; Taf. 24, Fig. 13 u. 15 a; Taf. III, Fig. 2 b, 4, 10; Glasers Annalen für Gewerbe und Bauwesen, 1880, No. 63, pag. 4, Fig. 4 u. 5; Zeitschrift Stahl u. Eisen, 1887, Taf. XII, Fig. 32—35, 1 und 2; Taf. X, Fig. 3—6.

[2]) *F. Osmond*, Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen, übersetzt von L. Henrich. Halle a. S. 1906 (Paris 1892?), Taf. II, Fig. 7—11, p. 11—15.

[3]) *E. Heyn*, Zeitschr. f. Elektrotechnik, 1904, p. 497, Photogr. 13.

[4]) *C. Benedicks*, Recherches sur l'acier au carbone, Upsala 1904. Photogr. 3, 17, 22; 1, 15, 16.

Digitized by Google

Rosenartige Ätzfiguren auf Stahl erwähnen *Osmond* und *Werth*.[1])

Die Metallurgen haben den parallelen Fasern von Eisen (Ferrit) und Eisenkarbid (Cementit), welche auf polierten und geätzten Flächen von aufgewärmtem Stahl mit 0,9 % Kohlenstoff besonders schön hervortreten, den Namen Perlit gegeben. *Benedicks* hat vortreffliche Abbildungen veröffentlicht. Geschichtete Lamellen von Eisen und Eisenkarbid scheinen mir aber durch diese Abbildungen nicht nachgewiesen. Im Gegenteil sprechen die Anschwellungen und Einschnürungen der parallelen Fasern von 0,0005—0,001 mm Durchmesser für Zylinder, die in Kugeln zerfallen wollen. Bei den undurchsichtigen Metallen kann man nach dem Ansehen der künstlichen Schnittfläche im allgemeinen parallele Schichten, parallele Fasern oder wellenförmig gefaltete Lamellen nicht unterscheiden.

Bruchflächen von Hartguß aus Gußeisen, in Metallformen gegossen, verdanke ich der Güte des Herrn Fabrikanten *Karl Hefft* in Heidelberg. Dieselben zeigen eine schnell erkaltete Außenzone von 35 mm Höhe mit 0,2 mm breiten, weißen, glänzenden Fasern, normal zur Oberfläche, von der Form, wie sie das in Kältemischungen gefrorene salzhaltige Eis zeigt. Dem folgt eine ebenso breite graue Zone, in welcher 0,8 mm breite, weiße Schaumwände Sechsecke und Fünfecke mit geraden Seiten von 5—6 mm Länge bilden; oder sechsblättrige Sternblumen, mit und ohne aufgelagerte Kreise, von 10 mm Durchmesser, große Wellenlinien, Kreise, Ellipsen und gewöhnliche Schaumkammern mit graden und gekrümmten Wänden und verschiedenen Neigungswinkeln der Wände. Diese Schaumkammern sind um so kleiner, je näher sie der Außenfläche liegen. In der Mitte der Sechsecke liegt oft eine Linse. Auf dem grauen Grunde liegen zahlreiche dunkle Halbkugeln von 6 mm Durchmesser verteilt zwischen den weißen glänzenden Schaumwänden, die unter dem Mikroskop wieder mit kleineren leuchtenden Linsen und Kugeln besetzt erscheinen oder wieder aus Schaummassen mit Schaumkammern kleinerer Ordnung bestehen. Die dunkeln Halbkugeln der Bruchflächen müssen von unsichtbaren ölartigen Wänden umhüllt gewesen sein.

Wände und Inhalt der Fasern und Schaumkammern bestehen wahrscheinlich aus Lösungen von Eisen mit verschiedenem Kohlen-

[1]) *Osmond* et *Werth*, Ann. d. mines, 8, p. 46, 1885.

Digitized by Google

stoffgehalt und verschiedener Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Die verschiedenen Neigungswinkel der Schaumwände beweisen, daß die Oberflächenspannung mit dem Kohlenstoffgehalt wechselte.

Glühendes Eisen ist eine flüssige Gallerte mit sichtbaren und unsichtbaren Schaumkammern, deren Wände im wesentlichen aus zähflüssigem Eisenkarbid, deren Inhalt aus zähflüssigem Eisen bestehen. Beim Zusammenschweißen von glühenden Eisenstücken fließen, wie bei der Regelation des Eises oder dem Anwachsen der Gletscherkörner, Wände und Inhalt der Schaumkammern zusammen, während der einseitige Druck des Schmiedehammers den Schmelzpunkt des kohlehaltigen Eisens und wahrscheinlich auch des eisenhaltigen Eisenkarbids erniedrigt und dasselbe vorübergehend flüssiger und leichter beweglich macht.

6. Eiweiß. Da nach meinen früheren Untersuchungen[1]) frisches Menschenblut auf reinem Quecksilber zu einer Lamelle mit Randfalten eintrocknet, die bei Belichtung mit Wolkenlicht höher und tiefer werden, so enthält die eintrocknende Eiweißlamelle ölartige Schaumwände, deren Anzahl durch Belichtung vermehrt wird.

Blutserum gibt beim Eintrocknen auf Quecksilber ähnliche dreiarmige Sterne[1]), wie sie *Seaton*[2]) aus hellem Ferrit in grauem Perlit (Ferrit und Cementit) bei Martinstahl beschrieben hat, oder Formen ähnlich den *Tyndall*'schen Eisblumen und den langsam entstandenen Sphärokristallen aus Kieselsäure.

Die gewöhnliche Methode, Blutkörperchen zwischen Deckglas und Objektträger unter das Mikroskop zu bringen, ist für physikalische Untersuchungen ungeeignet, da die Blutkörperchen gequetscht werden und in der verhältnismäßig langen Zeit, die zur Herstellung des Präparats nötig ist, sich verändern. Sie bilden in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft feste Häutchen.

Bringt man auf eine reine Quecksilberfläche in einer flachen Glasschale einen Tropfen Blut, der aus einem Nadelstich in einem reinen Finger eben hervorquillt, so breitet sich der Tropfen auf der Quecksilberfläche schnell aus, in weniger als einer Sekunde, zu einer runden Scheibe von mehreren Zentimetern, und die einzelnen

[1]) *G. Quincke*, Drude, Annalen der Physik, 10, p. 507, Fig. 126 a, b, c, d, e, f, g, 1903; 9, p. 804, Fig. 86 a, b, 1902.

[2]) *A. E. Seaton* bei A. Ledebur, Stahl und Eisen 1887, No. 4, p. 7, Bl. X, Fig. 1.

Digitized by Google

nebeneinanderliegenden Blutkörperchen lassen sich mit einem Mikroskop im reflektierten Licht gut beobachten. Drei benachbarte Blutkörperchen berühren sich in geraden Linien mit 120° Neigung, haben also eine flüssige ölartige Oberfläche mit Oberflächenspannung, bestehen aus flüssiger Gallerte mit flüssigen Schaumwänden und flüssigem Inhalt der unsichtbaren Schaumkammern. Die Schaumwände dieser Gallerte erstarren schnell unter der Einwirkung der Luft zu festen Schaumwänden.

Die Blutkörperchen sind ähnliche Gebilde mit ähnlich gestalteten Schaumwänden und nach ähnlichen physikalischen Gesetzen entstanden wie die *Tyndall*'schen Eisblumen oder die Sphärokristalle von Kieselsäure und Stärke oder die sternförmigen Formen im Eisen und Stahl. Da die Schaumkammern der Blutkörperchen sehr klein oder unsichtbar sind, so muß man nach Analogie mit Eis und Eisen annehmen, daß sie, bezw. ihre Schaumwände, sehr schnell aus dem umgebenden Blutserum ausgeschieden wurden.

Bei den geringen Mengen Fremdstoff, welche in Eis und Eisen die Bildung und die Formen der Schaumwände bestimmen, ist zu erwarten, daß auch sehr geringe Mengen von Eisen und anderen Fremdstoffen die Bildung und die Formen der Schaumwände im Blutserum, das heißt der Blutkörperchen, bestimmen.

Aus denselben Bestandteilen müssen Blutkörperchen mit verschieden geformten Schaumwänden und verschieden großen unsichtbaren Schaumkammern oder Blutkörperchen mit verschiedenen Eigenschaften entstehen, sobald sie sich verschieden schnell bilden.

Heidelberg, den 2. Februar 1906.

Digitized by Google

Die glatte Meeresoberfläche nach dem Ausbruch des Vesuv im April 1906.

Von **G. Quincke.**

Das Meer bei Sestri Levante war einige Tage nach dem Ausbruch des Vesuv glatt, wie mit einer Ölschicht überzogen. Es zeigte mehrere Tage lang keine Wellen oder Brandung, wie ich es sonst nie gesehen habe. Später traten wieder Wellen und Brandung auf. Es rührte dies von einer geringen Menge fremder Flüssigkeit (Kieselsäure- oder Silikatlösung?) her, die sich aus dem Staub der Vesuvasche, durch Auflösung gebildet und auf der Wasseroberfläche ausgebreitet hatte.

Diese Erklärung wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Auf die reine Oberfläche von Heidelberger Leitungswasser wurde mit einer Messerspitze etwas Asche vom Vesuv gestreut, die in der Nacht vom 8. zum 9. April 1906 in Casamicciola auf Ischia gefallen und von Herrn Professor *Lenard* mir geschenkt war. Die Aschenteilchen schwammen auf dem Wasser und zeigten zuweilen Bewegungen wie schwimmende Kampferstückchen, wie sie eine Ausbreitung fremder Flüssigkeit am Rande schwimmender Teilchen erzeugt. Blies ich mit einem Glasrohr auf die Wasserfläche, so gingen die Staubteilchen nach außen. Der staubfreie Raum verschwand, die Aschenteilchen gingen in die frühere Lage zurück, sobald der Luftstrom aufhörte. Die Wasseroberfläche war also in der Nähe der Aschenteilchen mit einer dünnen Fremdschicht überzogen, die die Oberflächenspannung der reinen Wasserfläche verkleinert hatte.

Asche vom Dach eines Eisenbahnwagens, der von Neapel nach Sestri gekommen war, gab dieselben Erscheinungen. Diese

Digitized by Google

Asche zeigt Schlammkügelchen von 0,2—0,5 mm Durchmesser, die auf der Bruchfläche wieder kleinere Kügelchen erkennen lassen, und wohl aus staubhaltigen Regentropfen durch Verdampfen des Wassers entstanden sind.

Heidelberg, den 4. Mai 1906.

Digitized by Google

Eine gestielte Acanthometride

(Podactinelius sessilis nov. gen. nov. spec.[1])

Von

Dr. Olaw Schröder.

Eine eigenartige neue Acanthometride wurde von der Deutschen Südpolar-Expedition bei Kaiser Wilhelm II.-Land erbeutet. Die Gestalt der Tiere, die in etwa 250 Exemplaren in einer Tiefe von 300—385 m gefunden waren, war kugelig. Der Körper war mit zahlreichen, langen Stacheln besetzt und saß vermittelst eines Stieles auf Fremdkörpern fest, so daß die Tiere der marinen Heliozoenart *Wagnerella* in mancher Hinsicht ähnlich waren. Der Durchmesser des Körpers samt den Stacheln beträgt etwa 1 mm.

Mit stärkerer Vergrößerung erkennt man an gefärbten Präparaten, daß alle Stacheln dem Zentrum des Weichkörpers in radialer Richtung zustreben und daß auch der Stiel aus einem Bündel derartiger bis $1^1/_2$ mm langer Stacheln besteht. Die Länge aller eigentlichen Körperstacheln war gleich, jedenfalls fanden sich keine auffallenden Unterschiede darin. Dagegen war die Dicke der Stacheln recht verschieden. Das proximale Ende der im übrigen Verlauf drehrunden Stacheln stellt eine vierkantige Pyramide dar. Die basalen Stachelpyramiden erreichen das Zentrum des Tieres nicht ganz, so daß dort noch ein kleiner Hohlraum freibleibt. Um diesen herum bilden sämtliche Stachelpyramiden, die jede von einer quergestreiften Hülle überzogen und durch eine gemeinsame Kittsubstanz verbunden sind, eine kugelige Masse. Der Schaft der Stacheln ist von einer feinen protoplasmatischen Hülle bedeckt.

Die Skelettsubstanz von *Podactinelius* wurde von Herrn Geheimrat Bütschli eingehend auf ihre chemische Beschaffenheit

[1]) Die ausführliche Mitteilung erscheint in den Ergebnissen der Deutschen Südpolar-Expedition, Bd. IX, Zoologie I, Seite 227—236.

Digitized by Google

untersucht, wobei sich herausstellte, daß sie im wesentlichen aus Strontiumsulfat besteht, was dann auch für die übrigen Acantharia nachgewiesen wurde (siehe Zoolog. Anzeiger, Bd. XXX, 1906, No. 24).

Die Centralkapsel von *Podactinelius sessilis* ist kugelig oder annähernd birnförmig, indem sie sich gegen den Stiel etwas zuspitzt. In ihr liegen peripher die zahlreichen Kerne, die denen der Acanthometriden ähnlich sind. Eine Centralkapselmembran ließ sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Das extracapsuläre Plasma war meist stark geschrumpft und sein ursprünglicher Bau daher nicht erkennbar. Dagegen ließ sich feststellen, daß es von einer feinen Membran, die wohl mit dem extracalymmalen Sarcodehäutchen anderer Radiolarien (siehe Haecker: Jen. Zeitschrift, 1904, Bd. 39) identisch ist.

Neben den eben beschriebenen erwachsenen Exemplaren fanden sich Jugendstadien, von etwa ¼ mm Durchmesser. Sie waren den ausgewachsenen ähnlich, doch fehlte ihnen der Stiel. Einige derartige Jugendstadien waren in Teilung begriffen, indem sich der ganze Körper sowie die Centralkapsel in die Länge gestreckt hatten und ringförmig eingeschnürt waren. Die etwas größeren Stadien hatten bereits einen, wenn auch kurzen Stiel.

Die große Zahl der nach keinem Gesetz angeordneten Stacheln weist der neuen Art ihren Platz in der Familie der Astrolophidae an. Von den zwei bisher bekannten Gattungen, *Actinelius* und *Astrolophus* unterscheidet sich *Podactinelius* hauptsächlich durch den Besitz eines Stieles.

Artdiagnose von *Podactinelius sessilis* Ol. Schr.: Körper kugelig wie *Actinelius*, aber gestielt, mit 400—500 Radialstacheln, deren proximale Enden zu einer vierkantigen, steilen Pyramide zugeschärft sind. Die Länge der Körperstacheln annähernd gleich, die Dicke variabel. Der Stiel besteht aus einem Bündel dünner, gleichlanger Stacheln, die nahe dem Mittelpunkt des Weichkörpers entspringen und durch eine Kittsubstanz zusammengehalten werden. Der Stiel ist durch eine plattenartige Ausbreitung der Kittsubstanz an Fremdkörpern befestigt. Länge der Körperstacheln ½ mm, der Stielstacheln 1½—2 mm.

Digitized by Google

Über Scheinkristalle
aus dem Buntsandstein bei Heidelberg.

Von **Rudolf Straßer,**
Professor an der Oberrealschule in Heidelberg.

Mit 2 Tafeln und 1 Textfigur.

Die Annahme, man würde an dem altberühmten Fundpunkt, dem „Salzlackenbuckel" unweit Schönau, von wo zuerst *Blum* sogenannte „Sandsteinpseudomorphosen" beschrieben hat, heute kaum noch gute Stücke finden[1]), hat sich nicht bestätigt. Im vorigen Jahre ließ die Forstverwaltung zur Beschotterung einer neu angelegten Straße vom „Lärchengarten" nach Schönau lose Sandsteinblöcke, zum Teil mehrere cbm groß, am Hang des „Ochsenlagers" aus dem Boden ausgraben. Solche Blöcke liegen dort allenthalben unter der Kulturschicht verborgen; offenbar bilden sie ein verdecktes Felsenmeer der Art, wie man sie in unserm Buntsandstein häufig findet.

Ein Teil der zutage geförderten Blöcke enthielt reichlich sogenannte „Kernkonkretionen", und es konnten alle Formen, wie sie von *Blum*[2]), *Klocke*[3]) und *Benecke* und *Cohen*[4]) beschrieben worden sind, in schönen Exemplaren gesammelt und auch einige bisher noch nicht bekannte Erscheinungen beobachtet werden. So fanden sich Kugeln, einzeln oder zwei und mehr verwachsen, von Haselnußgröße bis zu 12 cm Durchmesser, deren Oberfläche entweder glatt oder mehr oder weniger höckerig aufgetrieben ist (Fig. 10), und welche beim Zerschlagen unter einer mehr oder weniger dicken Schale als Kern eine zweite Kugel liefern, von der die eine Hälfte oder auch mehr mit verschieden großen höckerigen Erhöhungen besät ist (Fig. 12). Diese Erhöhungen stellen mehr oder

[1]) Erläut. z. Bl. Heidelbg (Nr. 23) d. geol. Spezialk. d. Großh. Baden (1896), 33.
[2]) Neues Jahrb. f. Mineral. (1867), 320/24 u. 839; (1868), 300.
[3]) Neues Jahrb. f. Mineral. (1869), 714/20.
[4]) *Benecke und Cohen*, Geognost. Beschr. der Umgegend von Heidelberg, 301 ff., Straßburg 1881. S. a. *Andreae und Osann*, Erl. z. Bl. Heidelberg (23) d. geol. Spezialk. d. Großh. Baden (1896).

Digitized by Google

weniger scharf ausgebildete Kristalle dar, welchen immer Vertiefungen in der umhüllenden Schale entsprechen, die meist die gleiche Schärfe zeigen wie die Form des Kernes (Fig. 11 u. 12). Sehr oft ist einer dieser Kristalle wesentlich größer als die übrigen, auch besonders scharf ausgebildet und zur Messung geeignet (Fig. 4 u. 13). Weniger häufig findet man als Kern eine Kristallgruppe, die aus einer mehr oder weniger großen Anzahl von radialstrahlig angeordneten Individuen besteht (Fig. 15, 16 u. 17), deren Form meist recht scharf und im Innern der umhüllenden Schale ebenfalls scharf abgedrückt ist (Fig. 17). Solche morgensternartige Kerne finden sich in der Regel in jenen höckerig aufgetriebenen Kugeln, während die zuerst beschriebenen aus mehr glatten Kugeln stammen. Sehr selten, und zwar ebenfalls in höckerigen Kugeln, nehmen die Kristalle des Kernes verhältnismäßig recht große Dimensionen an (Fig. 14). Noch seltener besteht der Kern aus einem einzigen oder aus nur wenigen, sich durchkreuzenden Kristallen, die dann eine Länge von 6 cm erreichen können und so gut und scharf ausgebildet sind, daß man sie mit dem Anlegegoniometer messen kann. Mit diesen typischen Arten des Auftretens solcher Gebilde ist aber deren Zahl lange nicht erschöpft; es herrscht vielmehr so große Mannigfaltigkeit, daß beinahe jeder Block andere Formen liefert. Schale und Kern bestehen aus dem gleichen Material wie das umgebende Gestein, das stellenweise recht grobes Korn zeigt, und sind meist voneinander getrennt durch eine Lage losen Sandes (Fig. 11 u. 17). Die Außenfläche des Kernes sowie auch die Innenfläche der Schale sind öfters, wohl durch zufällige Anreicherung von Eisen- oder Manganverbindungen, dunkler, zuweilen sogar grauschwarz gefärbt. Immer aber ist diese dunklere Färbung nur oberflächlich. Nicht selten sind Schale und Kern fest verwachsen, ohne Sandzwischenlage. Dann sind die Konkretionen in der Regel durch SiO_2 verkittet und daher sehr hart, während sonst im allgemeinen ein eisenschüssiger Ton die Rolle des Bindemittels spielt und die Konkretionen weniger widerstandsfähig sind. — Das Fehlen des Bindemittels und das daraus folgende Auftreten losen Sandes wird aber nicht nur in einer die Konkretion in einen Kern und eine Schale teilenden Zone beobachtet, zuweilen besteht der ganze Kern oder doch ein zentraler Bezirk desselben, der dann gelegentlich ebenfalls als Kristallgruppe zu erkennen ist, aus leicht zerbröckelndem oder ganz losem Sande. Manchmal, und gar nicht sehr selten,

Digitized by Google

wechseln dünne Zonen losen und verkitteten Sandes mehr oder weniger regelmäßig bis ins Innere der Konkretion ab, so daß sich Kristallgruppen darbieten, welche nach Art der Kappenquarze schaligen Aufbau zeigen[1]), und zwar derart, daß die teilweise papierdünnen Schalen in den äußersten Lagen nur höckerige Erhöhungen aufweisen, nach innen aber immer schärfer werdende Kristallform annehmen (Fig. 6, 18, 21). Mit allen möglichen Übergängen stehen diese Formen den als kompakte Kugeln aus der Schale herausfallenden oder mit dieser zu einem Ganzen verwachsenen Konkretionen gegenüber, die keinen oder kaum noch schaligen Aufbau erkennen lassen. Von ganz besonderer Bedeutung ist das gelegentliche Auftreten von Kristallen oder Kristallgruppen, die ohne jegliche nachweisbare Umhüllung frei im Gestein liegen[2]) (Fig. 1, 2, 3, 8, 9, 19, 20, 22, 23).

Die Umschließung eines Kernes durch eine Schale ist also durchaus nicht Gesetz; bei analogen Vorkommnissen in den Vogesen[3]) und bei neuerdings am Boxberg bei Eberbach gefundenen Stücken ist sogar das Auftreten von Kristallen bezw. Kristallgruppen ohne Schale die Regel. Die Heidelberger Kristalle dieser Art haben fast immer scharfe Form, die, wie unten gezeigt werden soll, gut bestimmbar ist. In der Regel ist auch bei diesen Stücken ein Kristall besonders groß und gut ausgebildet und von einem oder mehreren kleineren Individuen durchkreuzt (Fig. 1, 2 u. a.). Von dem umgebenden Gestein sind sie entweder durch einen mit Sand erfüllten Zwischenraum getrennt, so daß sie leicht herausfallen (Fig. 22 u. 23), oder sie sind mehr oder weniger fest mit demselben verwachsen (Fig. 20)[4]), wie dies auch bei den entsprechenden Vorkommnissen der Vogesen beobachtet wurde. —

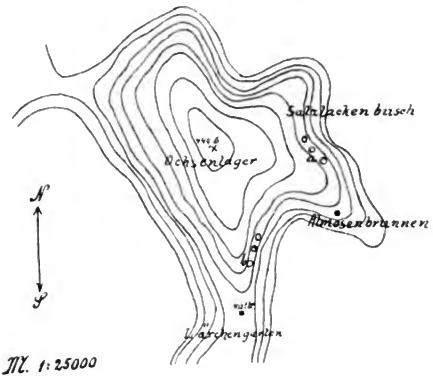
Das Gestein in der unmittelbaren Umgebung der Konkretionen ist manchmal durchsetzt von einer Unzahl kleiner Höhlungen, die teilweise deutlich als sechsseitig umrandet zu erkennen sind (Fig. 25) und mit großer Wahrscheinlichkeit ursprünglich durch kleine Calcitkriställchen ausgefüllt waren. Diese Kriställchen waren aber so klein, daß beim Auflösen des Kalkes das aus nur wenigen Körnchen bestehende, eingeschlossene Sandgerüst die Form des Kristalles nicht zu erhalten vermochte; der Sand blieb in der kleinen Höhlung liegen und wurde nicht durch neues Binde-

[1]) *Ben.* u. *Coh.* 304. — [2]) *Ben.* u. *Coh.* 304.

[3]) *van Werveke*, Mitt. d. Komm. f. d. geol. Landes-Unters. von Els.-Lothr., Bd. I (1888), 104. — [4]) *Ben.* u. *Coh.* 305.

Digitized by Google

mittel verkittet, so daß er beim Zerschlagen des Gesteins herausfällt. Nebenbei sei auch erwähnt, daß die Kristallgruppen hie und da durch reichliche Einlagerung von Kaolinblättchen gesprenkelt erscheinen. Auch enthalten sie manchmal, wie der Sandstein selbst, kleine Tongallen und Gerölle als Einschlüsse, entgegen der Ansicht *Klockes*, wonach sich Tongallen nie gleichzeitig mit den sogen. „Pseudomorphosen" finden sollen.[1]) Solche kleine Tongallen sind sogar wahrscheinlich gelegentlich Veranlassung zur Kristallisation gewesen, da sie den innersten Kern der Konkretion bilden. Auch *Blum* hat dies beobachtet.[2])



Daß die hier beschriebenen Formen von dem gleichen Orte stammen, wo *Blum* vermutlich zuerst gesammelt hat, möge die beigegebene Skizze erläutern. Mit a ist die *Blum*'sche, mit b die jetzige Fundstelle bezeichnet; beide liegen etwa auf der gleichen Höhenlinie. Die Blöcke mit Konkretionen entstammen aber sicher höher gelegenen Schichten; denn man findet Konkretionen bis fast zur Spitze des Ochsenlagers. Anstehend konnten sie noch nie beobachtet werden, da keine Aufschlüsse vorhanden sind. Jedenfalls aber liegen die betr. Schichten nicht viel unter dem Gipfel 444,6, wenn sie überhaupt noch anstehend vorhanden sind. Vielleicht ist der Kugelhorizont dort schon abgetragen, so daß

[1]) N. J. f. Min. (1869), 720. — [2]) N. J. f. Min. (1868), 300; s. a. *Ben.* u. *Coh.* 302.

Digitized by Google

die Konkretionen überhaupt nur noch in heruntergerollten Blöcken zu finden sind, da ihr Vorkommen bei uns ausschließlich auf den Kugelhorizont beschränkt zu sein scheint.

Unter dem reichlichen Material fanden sich einige so schöne und scharfe Kristalle, daß es nicht aussichtslos schien, durch Messung Aufschluß über deren Form zu bekommen, die nicht immer in gleicher Weise gedeutet wurde. *Blum*[1]) hat sie für das gewöhnliche Kalkspatskalenoëder K:=+41 *(Goldschmidt)* = $41\bar{5}1$ *(Bravais)*[2]) = 1^3 *(Dana)* = + R 3 *(Naumann)* gehalten und die fast immer vorhandene starke Rundung der Polecken durch das Vorhandensein von Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders — und Andeutungen solcher Flächen scheint er bestimmt beobachtet zu haben — erklärt. Diese Deutung war auch allgemein als richtig anerkannt, bis 1900 *S. L. Penfield* und *W. E. Ford*[3]) ähnliche Vorkommnisse aus South Dakota beschrieben und denselben die Form der verwendeten Pyramide $7 = 80$ *(Goldschmidt)* = $80\bar{8}1$ *(Bravais)* = $^{16}/_3 - 2$ *(Dana)* = $^{16}/_3$ P 2 *(Naumann)*, abgestumpft durch das Grundrhomboëder — R, zugesprochen haben.

Dies veranlaßte *Cohen*[4]), auf Grund erneuter angenäherter Messungen mit dem Anlegegoniometer an Kristallen aus Heidelberg auch diesen jene seltene Form zuzuschreiben. *Cohen* fand nämlich die Polkantenwinkel annähernd gleich und zwischen 57° und 59° liegend, während der Winkel der verwendeten Pyramide 80:58°28′ beträgt. Die Übereinstimmung ist für diese Art von Kristallen so groß, daß der *Cohen'sche* Schluß gerechtfertigt erscheint. Indes weisen die hier beschriebenen Funde schon beim ersten Anblick auf ein Skalenoëder hin, und Messungen, die mit dem Anlegegoniometer an neun ziemlich ebenflächig ausgebildeten Kristallen — darunter drei etwa 6 cm lang (Fig. 1, 2, 3) — ausgeführt wurden, ergaben Werte für die Polkantenwinkel, die deutlich erkennen ließen, daß es sich tatsächlich um ein Skalenoëder handelt. Denn ausnahmslos, sowohl in der oberen als auch in der unteren Hälfte der Kristalle, wechselte jeweils ein

[1]) N. J. f. Min. (1867), 322; s. a. *Ben.* u. *Coh.* 304.

[2]) Die *Bravais*'schen Symbole sind den *Goldschmidt*'schen Winkeltabellen entnommen.

[3]) The American Journal of Science, 4th series, vol. IX, Nr. 53, May 1900, 352—354 und Zeitschrift f. Krist. (1900), 33, 511—515.

[4]) Zeitschr. f. Krist. (1903), 37, 610.

Digitized by Google

größerer Polkantenwinkel mit einem kleineren ab, und zwar stand immer oben ein kleiner Winkel über einem größeren unten. Diese Messungen, die nach Ausbildung der Kristalle und dem primitiven Instrument natürlich nur angenäherte sein konnten, ergaben die folgenden Resultate:

Kristall I (Fig. 1):

oben:	116,2[1]	**133,1**	114,5	**133,4**	116,6	128,3
unten:	**134,5**	115,1	**133,7**	114,3	**132,9**	114,0

Kristall II:

109,7 132,4 111,3 **134,4** **110,6** **133,8**

Kristall III (Fig. 2, c):

oben:	111,2	132,0	**110,0**	136,6	111,6	136,9
unten:	**132,8**	112,2	131,7	(118,4)	**135,6**	**112,8**

Kristall IV (Fig. 2, a):

109,0[2]) **134,6** **108,0** —[3]) —[3]) **134,0**

Kristall V (Fig. 2, b):

109,7 **133,6** 115,0 **133,5** —[3]) **134,5**

Kristall VI (Fig. 3, b):

109,0 131,0 **108,7** **134,1** 113,4 **133,9**

Kristall VII (Fig. 3, a):

134,2 (nur ein Winkel meßbar).

Kristall VIII:

109,9 132,3 (die übrigen Kanten waren durch andere Kristalle verdeckt).

Kristall IX:

136,6 **107,7** **134,4** (die übrigen Kanten verdeckt).

Mittel aus allen Werten:

großer Winkel = **133,7.**
kleiner Winkel = 112,0.

[1]) Die Zahlen sind jeweils das Mittel von 10 Messungen.
[2]) Besonders scharfe, gut meßbare Kante.
[3]) Kante verdeckt durch kleine Kriställchen.

Digitized by Google

Diese Werte weichen sehr beträchtlich ab von den Winkelwerten jener für den Calcit so häufigen Form 41, die *Blum* den Kristallen zugeschrieben hat. Jene Form erfordert nämlich die Polkantenwinkel 104°38′ und 144°24′. Es mußte daher zum mindesten recht fraglich erscheinen, ob diese Form bei den Heidelberger Kristallen vorliege. Die Form der von *Cohen* angenommenen Pyramide, für welche die Winkel gleich sein und 121°32′ betragen müßten, ist nach den obigen Resultaten schon ganz ausgeschlossen. Von den bekannten, wichtigen Skalenoëdern des Calcits stimmen die gefundenen Werte am besten — teilweise sogar fast genau — für die Form P:= + 71 *(Goldschmidt)* = 71$\bar{8}$1 *(Bravais)* = 1^5 *(Dana)* = + R 5 *(Naumann)*, welche die Polkantenwinkel 109°01′ und 134°28′ verlangt.[1]) Aus den Messungen wurde daher im ganzen der Schluß gezogen, daß die Heidelberger Kristalle jedenfalls Skalenoëderform, und mit großer Wahrscheinlichkeit die Form + 71 besitzen. Es schien jedoch wünschenswert, diesen Schluß durch präzisere Messungen zu begründen. Solche Messungen auszuführen, bot sich eine besonders günstige Gelegenheit. Herr Prof. *Goldschmidt* ließ sich durch Herrn Mechaniker *Stoë* in Heidelberg ein großes, zweikreisiges Reflexionsgoniometer bauen, welches gestattet, Kristalle bis zu 10 cm Länge und Dicke mit der gleichen Feinheit zu messen, wie die kleinen Kristalle, und das sich für den vorliegenden Zweck als ganz besonders geeignet erwies. Das betreffende Instrument ist bisher nur in einem Exemplar ausgeführt und noch nicht veröffentlicht.

Die Messung wurde in der Weise vorgenommen, daß auf die ziemlich ebenen, wenn auch rauhen Flächen Glasplättchen aufgelegt und mit dünnem Klebgummi befestigt wurden. Hierauf erfolgte in der üblichen Weise die Polarstellung des Kristalles auf die mittlere Poldistanz der auf die Spitze zulaufenden Flächen. Dieser Polarstellung mußte besondere Sorgfalt gewidmet werden, um die immerhin schwankenden Flächenpositionen nach bester Möglichkeit auszugleichen.

Die Resultate der Messungen an fünf Kristallen, deren Flächenausbildung als die günstigste erschien, sind die folgenden:

[1]) In den vorstehenden Messungsresultaten sind die Werte, welche den für die Form 71 verlangten nahe kommen, fett gedruckt.

Digitized by Google

Kristall I (Fig. 4, a):

Nr. der Fläche	φ[2])	ρ	φ_1
1	9° 05′	75° 05′	9° 05′
2	50° 20′	75° 14′	9° 40′
3	125° 52′	76° 26′	5° 52′
4	172° 47′	75° 00′	7° 03′
(5)[1])	(252° 10′)	(70° 10′)	7° 50′
6	293° 27′	76° 13′	6° 33′

Im Mittel (unter Weglassung der sehr schlechten Fläche 5):

	φ_1	ρ
gemessen:	7° 39′	75° 36′
berechnet:	6° 35′	76° 54′

Das Alternieren der Flächenwinkel zeigt sich deutlich in den Meridianabständen der einzelnen Flächen; es wechselt ebenfalls ein größerer Wert mit einem kleineren regelmäßig ab. Diese Werte betragen für den Kristall I im Mittel:

	großer Winkel	kleiner Winkel
gemessen:	75° 55′	43° 48′
berechnet:	73° 10′	46° 54′

Kristall II (Fig. 5, a).

Von den Flächen dieses Kristalles waren vier soweit gut, daß sie zur Polarstellung desselben verwendet werden konnten, doch waren nur zwei Flächen scharf ausgebildet, daher seien auch nur für diese beiden die Messungsresultate mitgeteilt:

Nr. der Fläche	φ	ρ	φ_1
1	54° 26′	76° 08′	5° 24′
2	127° 31′	76° 08′	7° 31′

[1]) Fläche 5 war sehr schlecht erhalten.

[2]) Hier wie bei den folgenden Kristallen bedeuten φ und ρ die Positionswinkel der Flächen, und zwar φ den Meridianabstand und ρ die Poldistanz. φ_1 bedeutet den Abstand des Meridians der Fläche von dem nächstgelegenen, ein Vielfaches von 60° zeigenden Meridian.

Digitized by Google

Mittel:

	φ_1	ρ
gemessen:	6° 32′	76° 08′
berechnet:	6° 35′	76° 54′

Meridianabstand:

	großer Winkel
gemessen:	73° 05′
berechnet:	73° 10′

Kristall III (Fig. 5, b).

Dieser Kristall sitzt auf der gleichen Stufe mit Kristall II, und zwar so, daß der Augenschein die Frage nahe legte, ob es sich um einen Zwilling handle. Die Messung ergab, daß dies nicht der Fall ist. Der Kristall bot aber vier befriedigend ausgebildete Flächen, welche die folgenden Messungsresultate lieferten:

Nr. der Fläche	φ	ρ	φ_1
1	7° 10′	76° 55′	7° 10′
2	51° 51′	75° 28′	8° 09′
3	125° 36′	77° 16′	5° 36′
4	175° 20′	76° 56′	4° 40′

Mittel:

	φ_1	ρ
gemessen:	6° 24′	76° 39′
berechnet:	6° 35′	76° 54′

Meridianabstand:

	großer Winkel	kleiner Winkel
gemessen:	73° 45′	47° 12′
berechnet:	73° 10′	46° 50′

Die Übereinstimmung an diesem Kristall ist über Erwarten befriedigend.

Kristall IV (Fig. 6) mit drei zur Messung tauglichen Flächen:

Nr. der Fläche	φ	ρ	φ_1
1	7° 50′	77° 35′	7° 50′
2	54° 48′	76° 52′	5° 12′
3	123° 31′	77° 26′	3° 31′

Digitized by Google

Mittel:

	φ_1	ρ
gemessen:	5° 31′	77° 18′
berechnet:	6° 35′	76° 54′

Meridianabstand:

	großer Winkel	kleiner Winkel
gemessen:	68° 43′	47° 68′
berechnet:	73° 10′	46° 50′

Kristall V (Fig. 7, a), dessen Flächen sämtlich zur Messung geeignet erschienen:

Nr. der Fläche	φ	ρ	φ_1
1	6° 53′	74° 33′	6° 53′
2	52° 37′	77° 38′	7° 23′
3	125° 13′	76° 37′	5° 13′
4	172° 40′	74° 37′	7° 20′
5	250° 11′	76° 07′	10° 11′
6	292° 52′	76° 15′	7° 08′

Mittel:

	φ_1	ρ
gemessen:	7° 21′	75° 59′
berechnet:	6° 35′	75° 54′

Meridianabstand:

	großer Winkel	kleiner Winkel
gemessen:	74° 22′	45° 11′
berechnet:	73° 10′	46° 50′

Faßt man die Resultate der Messungen an den fünf Kristallen zusammen, so ergibt sich das folgende Bild:

Nr. des Kristalls	Flächenpositionen		Meridianabstände	
	φ_1	ρ	großer Winkel	kleiner Winkel
I	7° 39′	75° 36′	75° 55′	43° 45′
II	6° 32′	76° 08′	73° 05′	—
III	6° 24′	76° 39′	73° 45′	47° 12′
IV	5° 31′	77° 18′	68° 43′	47° 58′
V	7° 21′	75° 59′	74° 22′	45° 11′

Digitized by Google

Mittel:

	Flächenpositionen		Meridianabstände	
	φ_1	ϱ	großer Winkel	kleiner Winkel
gemessen:	6° 41′	76° 20′	73° 10′	46° 01′
berechnet:	6° 35′	76° 54′	73° 10′	46° 50′
Abweichung:	+ 6′	— 34′	0′	— 49′

Für dieses Gesamtmittel ist die Übereinstimmung mit den berechneten Werten eine überraschend gute, so daß jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte, daß wir das Skalenoëder + 71 vor uns haben. Allerdings sind keine Zickzackkanten beobachtet worden. Indes ist dies, wie auch *Barbour*[1]) andeutet, der ähnliche Funde vom Devil Hill ebenfalls als Skalenoëder anspricht, bei der Natur und dem Erhaltungszustand des vorliegenden Materials gar nicht anders zu erwarten, besonders wenn man bedenkt, daß von der ursprünglichen Calcitsubstanz — und dadurch unterscheiden sich gerade die Heidelberger Kristalle von den andern sogenannten „kristallisierten Sandsteinen" — keine Spur mehr vorhanden, und die Form nur dadurch erhalten ist, daß Sandkörner, welche in den Calcitkristallen sehr reichlich eingeschlossen waren, nach Auflösen des Kalkes neu verkittet wurden. Diese Verhältnisse sollen später ausführlich besprochen werden. —

Die Spitzen der Kristalle sind gewöhnlich stark gerundet, und schon *Blum* hat hervorgehoben, daß diese Rundung wahrscheinlich von einem stumpferen Rhomboëder, wie er meinte von $\delta\cdot = -\frac{1}{2}$ *(Goldschm.)* $= \bar{1}\bar{1}22$ *(Brav.)* $= -\frac{1}{2}$ R *(Naum.)* $= -\frac{1}{2}$ *(Dana)* herrühre. Manche Kristalle haben allerdings sehr stark den Anschein, als sei noch eine negative stumpfere Form ausgebildet gewesen. Ob dies nun aber ein Skalenoëder oder ein Rhomboëder war, ließ sich nicht sicher feststellen, da die Flächen, obwohl zuweilen deutlich erkennbar, doch so stark gerundet sind, daß an eine Messung nicht gedacht werden konnte.

Es mag von Interesse sein, zu erwähnen, daß schon *Hauy*[2]) in seinem „Traité de minéralogie" 1801 eine Kombination der herrschenden Form + 71 = y *(Hy.)* mit dem abstumpfenden Rhomboëder $\varphi\cdot = -2$ *(Goldschm.)* $= \bar{2}\bar{2}41$ *(Brav.)* $= -2$ R *(Naum.)* $= -2$ *(Dana)* $=$ f *(Hy.)* als Calcitform abbildet. Diese Kombination ist der unseren sehr ähnlich, vielleicht mit ihr identisch.

[1]) Bull. of the Geol. Soc. of. Am., Vol. 12 (1901), 171.

[2]) Traité de minéralogie, Tome V, Pl. XXV, Fig. 22.

Digitized by Google

Die Form 71 ist übrigens eine für den Calcit sehr häufige, während die Pyramide 80 zu den seltenen Formen gehört, und ihr Herrschen im Typus ungewöhnlich ist. Sie ist bisher nur von wenigen Fundorten bekannt, so durch *Cesaro* aus Rhisnes, durch *v. Hamberg* aus Visby auf Gothland, durch *G. v. Rath* aus Andreasberg im Harz. Es liegt an und für sich schon näher, hier, wo die Kristallisation im Sande unter erschwerten Verhältnissen stattgefunden hat, eine für den Calcit häufige Form zu erwarten.

Cohen gibt übrigens selbst zu, es habe bei einigen Kristallen den Anschein, als seien die Polkanten verschieden. Er erklärt diese Abweichung zum Skalenoëdertypus durch eine mit der Auslaugung des Calciumkarbonates und dessen Ersatz durch ein anderes Bindemittel verbundene Deformierung. Eine solche Deformierung, und zwar hauptsächlich entstanden durch Kontraktion des Kernes, scheint allerdings häufig stattgefunden zu haben; dafür sprechen die mit Sand teilweise ausgefüllten Zwischenräume, die starke Rundung der Kristallenden, sowie die Tatsache, daß trotz dieser Zwischenräume die Form des Kernes im Innern der umgebenden Schale genau abgedrückt ist. Nach dem Mitgeteilten müßte aber diese Kontraktion allgemein und derart gesetzmäßig stattgefunden haben, daß an alternierenden Kanten die Winkel in entgegengesetztem Sinne, gleichmäßig und um so große Beträge sich änderten, daß aus einer Pyramide ein regelrechtes Skalenoëder entstand, und dies dürfte doch wohl ausgeschlossen sein, selbst wenn eine Kontraktion immer nachweisbar wäre. Dies ist aber gar nicht einmal der Fall; denn nicht selten liegen Schale und Kern so eng einander an, oder auch der Kristall lückenlos und ohne Hülle im Gestein (Fig. 20), daß er sich nur schwer herauspräparieren läßt.[1]) Und trotzdem zeigen solche Kristalle ausgesprochen die Skalenoëderform. Kristall IX ist hierfür ein Beispiel.

Um zu zeigen, wie auffallend groß jene Abweichung zum Skalenoëdertypus wäre, sei an dieser Stelle ein Vergleich der mit dem Anlegegoniometer gefundenen Winkelwerte mit den für die Pyramide 80 berechneten beigefügt:

	1. Winkel	2. Winkel
gemessen:	112,0°	133,7°
berechnet für 80:	121,32°	121,32°
Abweichung:	−9,32°	+12,38°

[1]) *Ben. u. Coh.* 305.

Digitized by Google

Wenn es nun weiter nach *Cohen* unwahrscheinlich wäre, daß Pyramide und Skalenoëder nebeneinander vorkommen[1]), da die Entstehungsbedingungen in der Sandschicht überall die gleichen gewesen sein müssen und man auch an allen bisher bekannten Fundorten sogenannter „kristallisierter Sandsteine" ausnahmslos je nur eine Form der Ausbildung angetroffen hat, und zwar Rhomboëder, also eine für den Calcit sehr häufige Form, wenn man schließlich noch berücksichtigt, daß auch *Blum* bei den Heidelberger Vorkommnissen nur einerlei Form beobachtet hat, so wäre zu schließen, daß alle Heidelberger Kristalle die Form 71 haben, so daß die Erwartung bestätigt wird, daß in der Tat auch hier eine der wichtigsten Calcitformen als herrschend vorliegt.

Schließlich ist es zum mindesten leicht möglich oder gar wahrscheinlich, daß die von *Penfield* und *Ford* und von *Barbour* beschriebenen amerikanischen Funde ebenfalls die Form 71 besitzen, und zwar stützt sich diese Vermutung auf die folgenden Umstände:

Penfield und *Ford* schreiben ihren Stücken die Form 80 zu, ohne Messungsresultate mitzuteilen. In ihrer Abhandlung verweisen sie auf in Aussicht stehende Mitteilungen des Herrn Prof. *Barbour*, der den Fundort jener Kristalle selbst besuchen wolle.[2])

In der im folgenden Jahre erschienenen Arbeit *Barbours*[3]) wurde dann nachgewiesen, daß die Kristalle in Skalenoëderform auftreten, deren Pole durch Rhomboëderflächen gerundet sein sollen. Die Messungen *Barbours* haben ergeben, daß regelmäßig weniger stumpfe Winkel mit stumpferen abwechseln. Für einen Kristall sind die folgenden Werte mitgeteilt:

$$113^0 \quad 128^0 \quad 116^0 \quad 125^0 \quad 114^0 \quad 126^0.$$

Diese Werte stimmen allerdings an und für sich nicht gut mit den für die Form 71 erforderlichen überein. Indes sind sie doch wohl nur als sehr ungenaue Messungen zu betrachten, die

[1]) Zeitschr. f. Krist. (1903), 37, 611.

[2]) Die betreffende Stelle lautet: Our attention has also been called to the occurrence by Prof. *E. H. Barbour* of Lincoln, Nebraska, and, as he expressed his intention to visit the locality, he will doubtless be able tu furnish interesting information concerning the mode of occurrence of the crystals; s. a. Zeitschr. f. Krist., 33, 513.

[3]) *E. H. Barbour:* Sand crystals and their relation to certain concretionary forms. Bull. of the geol. Soc. of Amer., Vol. 12 (1901), 165—172. Referat hierüber von *W. S. Baylay*, N. J. f. Min., Geol. und Pal. (1902), Bd. II, 21.

Digitized by Google

jedenfalls noch weniger für die Form 41 passen. Ein Vergleich der Winkelwerte möge dies erläutern.

	großer Winkel	kleiner Winkel	Differenz	
Skalenoëder 71:	134° 28′	109° 01′	− 7° 55′	+5° 32
Funde von Süd-Dakota (Mittel):	126° 33′	114° 33′		
Skalenoëder 41:	144° 24′	104° 38′	−17° 51′	+9° 55′

Auf alle Fälle aber beweisen die Resultate *Barbours*, daß es sich um ein Skalenoëder, nicht um eine Pyramide handelt.

Von einer nachträglichen Kontraktion kann hier nicht die Rede sein, da die kristallisierte Kalksubstanz noch vorhanden ist. — Dann aber sprechen für die Möglichkeit der Form 71 Messungen, die, an einem allerdings nicht sehr gut erhaltenen Kristall aus der Sammlung des Herrn Prof. Dr. *Goldschmidt* in Heidelberg ausgeführt, die folgenden dementsprechend unsicheren Durchschnittsresultate ergeben haben:

Nr. der Flächen	φ	ρ	φ_1
1	2° 31′	75° 47′	2° 31′
2	56° 49′	75° 08′	3° 11′
3	123° 04′	77° 03′	3° 04′
4	174° 07′	75° 46′	5° 53′
5	244° 03′	75° 10′	4° 03′
6	297° 41′	72° 07′	2° 19′

Mittel:

	φ_1	ρ
gemessen:	3° 50′	75° 10′
berechnet:	6° 35′	76° 54′

Meridianabstand:

	großer Winkel	kleiner Winkel
gemessen:	67° 20′	52° 39′
berechnet:	73° 10′	46° 50′

Schließlich könnte auch noch die schon von *Cohen* hervorgehobene Tatsache für die oben ausgesprochene Vermutung sprechen, daß nach den von *Penfield* und *Ford* und von *Barbour* gegebenen Abbildungen sich die Formen und Gruppierungen der

Digitized by Google

amerikanischen Vorkommnisse nicht von denen des Odenwaldes unterscheiden lassen.[1])

Ob nun die Abweichungen der von *Barbour* mitgeteilten Winkelwerte tatsächlich nur auf Fehlern der Messung beruhen, die zurückzuführen sind auf die Mangelhaftigkeit des Materials, vielleicht auch der Meßinstrumente, auf Fehlern, die nach *Barbours* eigener Angabe sich auf 2°—8° belaufen können, darüber können nur genauere Messungen an gutem Material Aufschluß geben.

Von den übrigen bisher bekannten und als Skalenoëder gedeuteten Kristallen werden wohl die von *v. Werveke*[2]) beschriebenen Vorkommnisse von der Hohkönigsburg in den Vogesen, die in jeder Beziehung den Kristallen von Heidelberg ähnlich sind, ebenfalls die Form 71 besitzen, da sie zweifelsohne mit den Vorkommnissen vom Ochsenlager stratigraphisch in enger Beziehung stehen. Messungen jener Kristalle sind nicht bekannt; es liegt daher nahe, anzunehmen, daß ihnen die Form 41 vielleicht lediglich auf Grund dieses Zusammenhanges zugeschrieben worden ist, weil man eben damals 41 als die Form der Heidelberger Kristalle ansah. Vielleicht werden auch an diesen Funden gelegentlich genauere Messungen vorgenommen werden können, und das gleiche ist zu wünschen von den Vorkommnissen von Iskar am Nil, die ebenfalls als Skalenoëder angesprochen worden sind.[3])

Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Formen und Fundorte von sandigen Calciten, bezw. deren Überbleibseln ergibt das folgende Bild:

I. Rhomboëder:

Bellecroix bei Fontainebleau[4]),
Friedrich-Bleierzgrube bei Tarnowitz[5]),
Brilon in Westfalen[6]),
Mährisch-Ostrau[7]) und [6]) auf S. 386.

[1]) S. d. mehrf. zit. Arbeit von *Cohen*.

[2]) Mitt. d. Komm. f. d. geol. Landes-Unters. v. Els.-Lothr., Bd. I (1888), 104.

[3]) *Delkeskamp*, Zeitschr. f. Naturw., Bd. 75 (1903), 191.

[4]) *Hauy*, Traité de minér., vol. I (1822), 424 u. *Lassone*, Hist. d. l'ac. d. sc., Paris (1775), 72.

[5]) *Lottner*, Zeitschr d. geol. Ges. 17 (1865), 441.

[6]) *v. Dechen*, Sitzungsberichte der niederrhein. Ges., Bonn 1854, XVI, und *Lottner*, Zeitschr. d. geol. Ges. 15 (1863), 242.

[7]) *Niedzwiedzki*, Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt (1871), 304.

Digitized by Google

Allerheiligen im Schwarzwald[1]),
Sievring bei Wien[2]),
Feuerbacher Heide bei Stuttgart[3]),
Saldanea-Bai und Insel Ichaboe[4]),
Nemours[5]),
Dürkheim[6]),
Sumatra[7]),
Wyoming und Nebraska.[8])

II. Skalenoëder:

Umgegend von Heidelberg: 71.
Hohkönigsburg i. Elsaß: 71 (?).
Süd-Dakota (Devil Hill), nördl. u. westl. Nebraska, östl. Wyoming: 71 (?).
Iskar am Nil: unbestimmt.

Nebenbei sei hier erwähnt, daß es sich bei den von *Cohen* und später auch von *Delkeskamp* als verschiedene Vorkommnisse aufgezählten Funden aus den „Bad Lands" und vom „Devil Hill in Süd-Dakota" offenbar nur um einerlei Vorkommnisse handelt, die zuerst von *Penfield* und *Ford* und später von *Barbour* beschrieben worden sind. Der Hauptfundort besonders schöner Kristalle ist der „Devil Hill", eine Kuppe miozänen Sandes, der als „Arikaree formation" bezeichnet wird und sich über Süd-Dakota, Wyoming und Nebraska ausdehnt.[9]) Sie finden sich aber auch an anderen Stellen dieser Staaten.

III. Kalkige Sande, deren Calcitmaterial zwar als kristallin zu erkennen, aber deren Form unbestimmt ist:

Tertiärer Quarzsandstein von Wallsee und Berg[10]) u. a. m.

An allen Fundorten kristallisierter Formen finden sich auch mehr oder weniger runde, ei- und linsenförmige Konkretionen,

[1]) *Bücking*, N. Jahrb. f. Mineral. (1879), 54.
[2]) *Kenngott und Brezina*, Verhandl. geol. Reichsanst. (1869), 370.
[3]) *Delkeskamp*, Zeitschr. f. Naturw., Bd. 75 (1903), 187.
[4]) *Söchting*, Einschlüsse von Mineralien (1860), 115.
[5]) *Marquis de Roy*, Bull. soc. geol. XII, 336.
[6]) *Roth*, Allg. u. chem. Geol., II. Band, 602.
[7]) *Doss*, Korrespondenzbl. d. Naturf.-Ver. Riga 40 (1897), 105—108.
[8]) *Delkeskamp*, Zeitschr. f. Naturw., Bd. 75 (1903), 189.
[9]) *Barbour* schreibt: „The unic sand lime crystals found exclusively in this spot. . ." (damit ist der Devil Hill gemeint).
[10]) *Haidinger*, Ber. ü. d. Mitt. von Freunden der Naturw. (1847), II, 107—108.

Digitized by Google

die sich im Prinzip von den kristallisierten Formen nicht trennen lassen.

Die Entstehung der beschriebenen Konkretionen kann man sich auf verschiedene Weise denken. Aus der Schärfe der Form ist zu schließen, daß sie am Fundort selbst sich gebildet haben; und die häufig zu beobachtende Tatsache, daß die Schichtung des Sandes sowohl durch Kristalle als auch durch alle anderen verwandten Gebilde durchgeht, beweist, daß ihre Ausscheidung aus einer Calcitlösung im schon abgelagerten Sande vor sich gegangen ist.

Ferner muß die Kristallisation vor der Verfestigung des Gesteins, also im noch losen Sande stattgefunden haben, analog der Entstehung der Kristalle von Fontainebleau, Süd-Dakota u. a. m., denn man könnte sonst wohl schwerlich eine mit der Auflösung des Kalkes und Neuverkittung des eingeschlossenen Sandes verbundene Kontraktion nachweisen. Die Kristallisationskraft des Kalkspates ist so groß, daß die Anwesenheit des Sandes an der Kristallbildung nicht hindert. Es kann sogar die Menge des eingeschlossenen Sandes recht bedeutend sein; so enthalten die amerikanischen Vorkommnisse etwa 60% Sand, die aus Fontainebleau bis zu 83%. Wie groß der Sandgehalt bei unsern Heidelberger Kristallen ursprünglich war, läßt sich natürlich nicht mehr feststellen, jedenfalls aber war er sehr beträchtlich, wenn auch relativ geringer als heute. — Sandige Calcitkristalle entstehen nach einer Mitteilung des Herrn Prof. *Bücking* an Herrn Bergrat *v. Werveke*[1]) noch heute in einer diluvialen Sandablagerung oberhalb des Bahnhofs Meiningen durch das dem Muschelkalk entströmende kalkhaltige Tagewasser.

Die Ausscheidung selbst könnte herrühren von sehr kalkreichen Quellen, welche in dem losen Sande versiegten.[2]) Über einer mehr tonigen Schicht sich ansammelnd, könnte dann die Lösung Gelegenheit gehabt haben, einschlußreiche Kristalle auszuscheiden.

Eine zweite Möglichkeit ist die, daß warme, aus der Tiefe aufsteigende, kalkhaltige Quellen beim Durchströmen des Sandes unter Druckentlastung und CO_2-Abgabe Ursache der Kristallbildung gewesen sind. Beide Entstehungsweisen sind aber aus den folgenden Gründen wenig wahrscheinlich.

[1]) *v. Werveke*, Mitt. d. Komm. f. d. Land.-Unters. v. Els.-Lothr., Bd. I (1888), 107.
[2]) *Benecke und Cohen*, zit. Arb., 307.

Digitized by Google

Konkretionen der beschriebenen Art finden sich nicht nur an der einen Stelle, dem Ochsenlager. *Klocke* berichtet über Vorkommnisse von etwa sieben verschiedenen Fundpunkten der Heidelberger Gegend. Die in Figur 11 abgebildete Form von 10 cm Durchmesser, deren Kern ebenfalls als Skalenoëder zu erkennen ist, stammt aus dem Kugelhorizont bei Leimen, südlich des Neckars. Desgleichen fand sich eine, wenn auch undeutliche Kernkonkretion am Nordabhang des Auerhahnkopfes. Ferner kommen, wie schon *Sauer*[1]) angibt, auch auf Blatt Neckargemünd skalenoëdrische Konkretionen vor. Endlich sind neuerdings auf dem Boxberg bei Eberbach ebenfalls kristallisierte, skalenoëdrische Formen gesammelt worden. Diese Funde stützen die Vermutung, daß ihr Vorkommen überhaupt für den sogenannten Kugelhorizont des Heidelberger Buntsandsteins, wenn auch nicht häufig, dennoch allgemein und charakteristisch ist. Die Funde sind nur deshalb so selten, weil keine günstigen Aufschlüsse existieren. Auch im Buntsandstein des Schwarzwaldes[2]) finden sich Kristalle aus Sand, wenn auch in Rhomboëderform, und ebenso sind in der Hardt und in den Vogesen die gleichen Calcitformen aus Sandstein, wie sie für die Heidelberger Gegend charakteristisch sind — also Skalenoëder — und Kugeln[3]) wiederholt gefunden und beschrieben worden. Daß sie lange übersehen wurden, ist nach *v. Werveke* auch dort mehr dem Zufall als der Seltenheit des Vorkommens zuzuschreiben.[3]) Sehr häufig und allgemein findet man dagegen im Odenwald[4]) wie auch im Schwarzwald[5]), in den Vogesen und an der Hardt eiförmige bis runde Konkretionen ohne Kristallkern, die ja ihrem mineralogischen Charakter nach Kristallgruppen entsprechen (Fig. 24). In der Pfalz, z. B. auf der Kalmit und dem Taubenköpfchen bei Neustadt, erreichen diese Kugeln Dimensionen bis zu ca. 75 cm im Durchmesser und sind ausgezeichnet konzentrisch schalig abgesondert.

---

[1]) *Sauer*, Erläut. zu Bl. Neckargemünd (Nr. 32) d. geol. Spezialk. d. Großh. Baden, 20.

[2]) *Bücking* s. Anm. 1, S. 386 und *Eck*, Geogn. Karte d. U. v. Lahr m. Prof. u. Erl. (1884), 87.

[3]) v. *Werveke*, Mitt. d. Komm. f. d. Landes-Untersuch. v. Els.-Lothr., Bd. I (1888), 105 und *Dufrénoy et Élie de Beaumont*, Mémoire pour servir à une description géol. de la Fr., Tome I, Paris 1830, 20.

[4]) *Klemm und Chelius*, Erl. zu d. geol. Aufnahmen des Odenwaldes und *Chelius*, Geol. Führer d. d. Odenwald (1905), 9.

[5]) *Eck*, Geogn. Karte d. Umg. v. Lahr m. Prof. u. Erl. (1884), 95.

Digitized by Google

Die außergewöhnliche Größe dieser Kugeln hat wohl auch zu der etwas abenteuerlichen Vorstellung Veranlassung gegeben, es handle sich dort um Gletschermühlen.[1]) In der Sammlung der „Pollichia" in Dürkheim sind solche Kugeln als prähistorische Artefakte ausgestellt. Der überhaupt sehr häufige, konzentrisch schalige Bau der Konkretionen (dieselbe Figur), deren Vorkommen zusammen mit „Kernkonkretionen" und mit Kristallen ohne Umhüllung, sowie endlich das Auftreten von Übergangsformen verschiedenster Art zwischen Kristallen und konzentrisch schaligen, bezw. kompakten Kugeln, welchen Zwischenlagen losen Sandes fehlen, und wo der schalige Aufbau nicht mehr oder nur noch wenig erkennbar ist, dies alles spricht dafür, daß alle diese Gebilde auf ein und dieselbe Entstehungsursache zurückzuführen sind. Schon *Klocke*[2]) hat das ausgesprochen, und diese Auffassung wird noch weiter durch die Tatsache gestützt, daß auch *Barbour* bei den Konkretionen von Süd-Dakota einen solchen Übergang beobachtet und die engen Beziehungen zwischen den „crystals" und den „concretionary forms" ausdrücklich betont hat[3]), sowie endlich dadurch, daß auch an anderen Fundorten sogenannter „kristallisierter Sandsteine", wie z. B. in Fontainebleau[4]), mehr oder wenige glatte Kugeln, Kugeln, deren Oberfläche mit kleinen Kristallen besetzt ist, Kristallbündel und mehr oder weniger scharfe Einzelkristalle nebeneinander vorkommen, sich aus der gleichen Lösung ausgeschieden haben. Wenn man schließlich noch berücksichtigt, daß die sogenannten „Pseudomorphosen" des mittleren Buntsandsteins, die gleichfalls Skalenoëderform haben, und die dunklen Partien der Tigersandsteine des unteren und mittleren Buntsandsteins vielfach als in enger Beziehung zu den beschriebenen Gebilden stehend betrachtet werden[5]), so müßte nach alledem der Bezirk jener Quellen ein sehr großer gewesen sein, sich über unsern ganzen Buntsandstein ausgedehnt haben, ein Umstand, der gewiß die oben angegebenen Entstehungstheorien recht fraglich erscheinen läßt.

[1]) *E. Heuser*, Pfälzisches Museum, Monatsschrift f. heim. Sitte und Kunst, Gesch. und Volksk., XIX. Jahrgang, Nr. 7, S. 105 und *Heusers* Neuer „Pfalzführer", (1905), 111.

[2]) N. Jahrb. f. Min. (1869), 716.

[3]) Bull. of the geol. Soc. of Am., Vol. 12 (1901), 169 und 172.

[4]) *Lassone*, Hist. de l'acad. d. sc., Année 1775, 72 und *Delesse*, Zeitschrift d. deutsch. geol. Ges., 1853, V, 600.

[5]) *v. Werveke*, Mitt. d. Komm. f. d. Landes-Untersuch. v. Els.-Lothr., Bd. I, 105.

Digitized by Google

Eine andere Möglichkeit der Entstehungsweise wäre nach *Klocke* die, daß in einer lockeren, vielleicht eben über das Meeresniveau erhobenen flachen Landstrecke allmählich nach Art der Steppenflüsse sehr kalkreiche Gewässer versickerten und bei ihrer Verdunstung die Kristalle absetzten. Obwohl dieser Erklärungsversuch schon viel einleuchtender ist, dürfte doch die folgende, recht einfache Deutung am meisten Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen, da sie mit allen Verhältnissen am allerbesten im Einklang steht.

Wie *Sauer*[1]) hervorhebt, spielte ein gewisser Kalkgehalt schon bei der Ablagerung der gesamten Buntsandsteinmasse eine Rolle, so daß zur Erklärung der Bildung von Kalkkristallen u. s. w. nicht von außen eindringende kalkhaltige Wasser herbeigezogen werden brauchen, daß vielmehr die Bedingungen zur Bildung und Ausscheidung von Karbonaten von vornherein im Bereiche nahezu des gesamten Buntsandsteins gegeben und vorhanden gewesen sind. Von oben her durchtränkten dann irgendwelche vadose Wasser den losen Sand, lösten den Kalk auf, um ihn an anderer Stelle wieder in irgend einer Form auszuscheiden, so daß in den verschiedenen Horizonten unter verschiedenen Verhältnissen auch diese Ausscheidung in verschiedener Weise sich abspielte. So mögen sich in dem heutigen Kugelhorizont des mehr oder weniger grobkörnigen Hauptbuntsandsteins mit Vorliebe die beschriebenen Kristalle und Kugeln — wie auch bei den amerikanischen Vorkommnissen ein Horizont, die Arikareeschichten, zur Bildung der Kristalle bevorzugt wurde —, im mittleren und unteren Buntsandstein die sogenannten Pseudomorphosen und Tigersandsteine gebildet haben.

Im übrigen scheint der Vorgang der Kristallisation der gleiche gewesen zu sein, wie er von *Penfield* und *Ford* für die Kristalle aus Süd-Dakota angenommen wird und überhaupt bei allen Bildungen dieser Art gewesen sein dürfte, so daß die amerikanischen Funde geradezu einen Jugendzustand unserer Heidelberger Kristalle darstellen. Das Calcitmaterial hat Sandkörner oder auch gelegentlich kleine Tongallen umwachsen und, je nach den Verhältnissen, unter denen die Kristallisation stattfand, die eine oder die andere Art der beschriebenen Konkretionen oder Kristalle gebildet. In den meisten Fällen scheint sich in dem losen Sande zuerst ein

[1]) Erläuterungen zu Blatt Neckargemünd (Nr. 32) der geolog. Spezialkarte des Großh. Baden, 21.

Digitized by Google

kleiner, allseitig ausgebildeter Kristall oder eine Kristallgruppe, wie freischwebend in einer Flüssigkeit[1]), gebildet zu haben; um diese lagerte sich dann der Kalk während des weiteren Wachstums Schicht um Schicht, so daß der Aufbau im allgemeinen ein schaliger war (Fig. 6, 18, 21, 24). Dabei nahm die Schärfe der Form von Schicht zu Schicht ab, bis die Oberfläche der äußersten Schichten schließlich höckerig wurde, wenn die Kristallindividuen im Innern recht groß waren (Fig. 10), oder mehr oder weniger glatt bei kleinen Kristallindividuen. Wenn schon bei einem schwebend in einer Flüssigkeit wachsenden Kristall die Form mit zunehmender Größe undeutlicher wird, wieviel mehr kann dies hier unter erschwerten Kristallisationsbedingungen der Fall gewesen sein! Wurde die Kristallisation früher unterbrochen, so blieb ein mehr oder weniger großer und mehr oder weniger scharfer Einzelkristall oder eine Kristallgruppe erhalten (Fig. 22, 23). Konnten Kristalle nicht zur Ausbildung gelangen, so hat sich der kohlensaure Kalk in Kugeln zusammengezogen (Fig. 24), die gelegentlich zu traubenförmigen Aggregaten verwachsen sind.

Die Kristallisation hörte auf, als das Kalkmaterial erschöpft war, und dies war verhältnismäßig bald der Fall, sonst wären die Kristalle und Kugeln nicht nur zum Teil, sondern alle verschmolzen, und es hätte sich ein Kalksandstein gebildet, wie dies geschehen ist bei dem mit kalkigem Zement verbundenen tertiären Quarzsandstein der Mühlsteinbrüche von Wallsee und Berg, der hin und wieder ebene Stellen zeigt, deren Spiegelung auf das Vorhandensein von Mineralindividuen hinweist[2]) — ähnliches gilt für den oligozänen Kalksandstein der Rheinpfalz —; oder es wären doch, wie bei den amerikanischen Vorkommnissen, stellenweise viele Kristalle zu festem Kalksandfels verwachsen. Bei unseren Stücken sind nur gelegentlich mehrere Kugeln oder Kristalle verwachsen.

Nachdem der Sand zu Sandstein verfestigt war, wurde das Karbonat wieder aufgelöst, und zwar sehr langsam und bei gleichzeitiger Verkittung der Kristalle durch neues Bindemittel, sonst wäre wohl der Sand in sich zusammengefallen und die Form verloren gegangen. Dieses neue Bindemittel kann nun entweder dem

[1]) *Lassone* nimmt diese Entstehungsweise für die Kristalle aus Fontainebleau an.

[2]) *Haidinger*, Bericht über die Mitt. von Freunden der Naturw. (1847), II, 107—108 und *Delkeskamp*, Zeitschr. für Naturwissenschaften, Bd. 75 (1903), 188.

Digitized by Google

umgebenden Gestein entstammen oder auch im Kristall selbst ganz oder teilweise schon eingeschlossen gewesen sein. In diesem Falle wäre die erwähnte Kontraktion leicht zu erklären durch die Volumdifferenz des alten und neuen Kristalls. Aber auch im ersten Falle würde sich die Kontraktion daraus ergeben, daß nur eine geringe Menge neuen Bindemittels eingeführt wurde, nur so viel als nötig war, um die Sandkörner eben wieder zu verkitten, so daß in beiden Fällen nicht der Kalk ersetzt, sondern nur die Sandkörner zusammengekittet wurden, und auch dies nicht vollständig, daher entstanden jene Zwischenlagen losen Sandes.[1]) Aus alledem ergibt sich, daß die heutigen Kristalle relativ reicher an Sand sein müssen, als die Originale. Die Schalenstruktur ist bei dieser Umwandlung häufig — wenn SiO_2 das neue Bindemittel war, immer — teilweise oder ganz verschwunden. Auch scheint keine Kontraktion stattgefunden zu haben, wenn SiO_2 die Sandkörner wieder verkittet hat.

In jenen Zustand der beginnenden Auslaugung scheinen nach mikroskopischen Beobachtungen *Barbours* auch die amerikanischen Kristalle schon eingetreten zu sein.

Was die äußeren Schalen betrifft, welche so häufig die Kristallgruppen umhüllen, so nimmt *Blum* an (ebenso *Benecke* und *Cohen*), daß sie sich erst später, als der Sand zu Sandstein erhärtete, als „konkretionäre Sandschalen" um die freien Kristallgruppen gebildet, und so die Erhaltung der Form ermöglicht haben, daß dann noch später die Kerne verändert wurden und an Stelle des Kalkes das Bindemittel des Sandsteins getreten ist, das vielleicht zum Teil kieselsäurereicher gewesen sein kann als im Buntsandstein selbst. Auf diese Weise seien die Kerne fester geworden als die umgebenden Schalen.

Nach dem Mitgeteilten ist es indes sehr viel wahrscheinlicher, daß auch die Schalen in der gleichen Weise aus Calcitmaterial entstanden sind, wie die Kristalle und Kugeln, und nicht bloße Sandschalen darstellen. Sonst hätten sich doch wohl diese Schalen ziemlich immer bilden müssen, während sie tatsächlich häufig fehlen, bei den Vorkommnissen der Vogesen und des Boxbergs sogar überhaupt nur lose im Gestein sitzende oder fest mit demselben verwachsene Kristalle ohne Hülle beobachtet wurden. Andererseits finden sich Stücke, deren Kern selbst wieder in Schale und Kern zerfällt. Außerdem spricht für die Richtigkeit

[1]) *Ben.* u. *Coh.* 306.

Digitized by Google

der hier ausgesprochenen Auffassung das Auftreten von Übergangsformen von den sogenannten „Kernkonkretionen" zu freien Kristallen bezw. Kristallgruppen u. s. w. — ähnliche Übergänge von den „solitary crystals" zu den „concretions, compound concretions or pipes, the compound pipes and solid rock" hat auch *Barbour* beobachtet[1]) —, und daß endlich zuweilen auch die ganze Kugel, Schale samt Kern von dem umgebenden Gestein durch einen Zwischenraum getrennt ist, der sich aus der Volumdifferenz zwischen der einst vorhandenen, sandigen Kalkkugel und der jetzigen kalkfreien Kugel erklären läßt.

Ob nun die Bildung der Hülle auch der Zeit nach mit derjenigen der Kristalle bezw. Kristallgruppen zusammenfällt, oder ob sie erst später entstanden ist, darüber ist kaum eine Entscheidung möglich.

Was endlich den Namen der besprochenen Gebilde betrifft, so sind schon verschiedentlich die Ausdrücke: „kristallisierter Sandstein" und „Pseudomorphosen" mit vollem Recht als unzutreffend bezeichnet worden. Daß dies für den ersteren Ausdruck gilt, leuchtet ohne weiteres ein, denn es handelt sich mit Ausnahme der Funde aus dem Buntsandstein des Odenwaldes, des Schwarzwaldes, der Vogesen und der Hardt — und auch bei diesen war Calcit das ursprüngliche Material der Kristalle — um kristallisierten Kalk und nicht um kristallisierten Sand. Mehr Berechtigung schon könnte man dem zweiten Namen, speziell für die Heidelberger Stücke, einräumen; denn er ließe sich vielleicht dadurch rechtfertigen, daß Kalk durch Buntsandsteinbindemittel ersetzt wurde. Indes ist, wie oben ausdrücklich betont worden ist, der Ersatz — wenn überhaupt von einem solchen die Rede sein kann — doch nur zum geringen Teil eingetreten; die Hauptmasse der Kristalle wird gebildet von dem von Anfang an vorhanden gewesenen, eingeschlossenen Sand[2]), durch dessen große Menge allein die Erhaltung der Form möglich war, so daß es sich mehr um ein Kristallskelett handelt, und man würde darum auch die Kristalle am besten als „Kristall-Skelette" bezeichnen. Da

[1]) *Barbour*, zit. Arb., 169.

[2]) Dies ergibt sich auch ohne weiteres aus dem von *Ben.* u. *Coh.* a. S. 305 d. zit. Werkes mitgeteilten Analysen-Resultat, wonach die Skalenoëder **96,46**% Sand, **2,12**% lösl. SiO_2, 0,15% Ton, 0,29% Eisenoxyd und 0,20% Tonerde enthalten. Von einem Ersatz für den Kalk kann man also unmöglich sprechen. Die von *Cohen*, Zeitschr. f. Krist., **37**, 610 gewählte Bezeichnung „Pseudomorphosen von Sandstein nach kristallisiertem Sandstein" ist erst recht unzutreffend.

Digitized by Google

aber dieser Ausdruck in der Mineralogie schon für eine andere Erscheinung verwendet ist, dürfte die Bezeichnung **„Scheinkristalle“** dem Wesen der kalkfreien Kristalle am besten entsprechen, während jene Kristalle von Fontainebleau u. a. O., welche noch Kalk enthalten, zweckmäßig als **„sandige Calcite“**, die entsprechenden Kristalle, deren Bindemittel Schwerspat oder Gips ist, als sandige Baryte, bezw. sandiger Gips zu bezeichnen sind.

Digitized by Google

Tafel-Erklärung.

Tafel I.

Fig. 1: „Kristall I“ auf S. 376. Kristall ohne Schale. Maßstab 9/10. Text S. 373, 375 u. 376.

„ 2: Kristall ohne Schale. M. 9/10. T. S. 373, 375 u. 376.

„ 2, a: „Kristall IV“ a. S. 376.

„ 2, b: „Kristall V“ a. S. 376.

„ 2, c: „Kristall III“ a. S. 376.

„ 3: Kristall ohne Schale. M. 9/10. T. S. 373, 375 u. 376.

„ 3, a: „Kristall VII“ a. S. 376.

„ 3, b: „Kristall VI“ a. S. 376.

„ 4: Kern einer Kernkonkretion. M. 9/10. T. S. 372 u. 378.

„ 4, a: „Kristall I“ a. S. 378.

„ 5: Kern einer Kernkonkretion. M. 9/10. T. S. 372, 378 u. 379.

„ 5, a: „Kristall II“ a. S. 378.

„ 5, b: „Kristall III“ a. S. 379.

„ 6: „Kristall IV“ a. S. 379. Kristall mit schaligem Bau, abgebrochen von einer Kristallgruppe ohne Schale. M. 9/10. T. S. 372, 373 u. 379.

„ 7: Kern einer Kernkonkretion. M. 9/10. T. S. 372 u. 380.

„ 7, a: „Kristall V“ a. S. 380.

„ 8 u. 9: Kleine freie Kristalle bezw. Kristallgruppen. M. 9/10. T. S. 373.

„ 10: Kernkonkretion mit höckeriger Oberfläche. M. 1/5. T. S. 371 u. 391.

„ 11: Kernkonkretion aus *Leimen* mit Zwischenraum zwischen Kern u. Schale. M. 1/5. T. S. 372 u. 388.

„ 12: Gesteinsblock mit äußerlich runder Kernkonkretion; diese ist aufgeschlagen, um den mit Kristallen besetzten Kern zu zeigen. Die aufgedeckte Schale zeigt in ihrem Innern die Abdrücke dieser Kristalle. Neben dem Gesteinsblock liegt ein isolierter Kern. M. 1/5. T. S. 371 u. 372.

„ 13: Kern einer Kernkonkretion, bei welcher ein Kristall wesentlich größer ist als die übrigen. M. 1/3. T. S. 372.

„ 14: Kern einer Kernkonkretion mit auffallend großen Kristallindividuen. M. 5/6. T. S. 372.

„ 15 u. 16: Kerne mit radialstrahlig angeordneten, scharfkantigen Kristallen. M. 4/5. T. S. 372.

„ 17: Kern mit radialstrahlig angeordneten Kristallen noch in der Schale liegend. Die eine Schalenhälfte ist entfernt. Zwischen Kern und Schale ist ein durch Kontraktion des Kernes entstandener Zwischenraum, im Innern der Schale sind die den Kristallen des Kerns entsprechenden Vertiefungen zu erkennen. M. 1/3. T. S. 372.

Digitized by Google

Fig. 18: Kristallgruppe, die ohne Hülle im Gestein lag. Die Kristalle zeigen schaligen Bau nach Art der Kappenquarze. M. $^1/_2$. T. S. 373 u. 391.
„ 19: Kristallgruppe, die ohne Hülle im Gestein lag. M. $^1/_2$. T. S. 373.
„ 20: Kristallgruppe, ohne Hülle im Gestein liegend und fest mit demselben verwachsen. M. $^9/_{10}$. T. S. 373 u. 382.

Tafel II.

Fig. 21: Kernkonkretion mit deutlich schaligem Bau; die äußerste Schale ist glatt, nach innen treten von Schale zu Schale an Größe zunehmende Kristallhöcker auf. M. $^1/_2$. T. S. 373 u. 391.
„ 22 u. 23: Gesteinsblöcke mit Kristallgruppen, die ohne umhüllende Schalen frei im Gestein liegen. M. $^9/_{10}$. T. S. 373 u. 391.
„ 24: Gesteinsblock mit gewöhnlicher Kugel, welche konzentrisch schaligen Bau zeigt (charakteristisch für den Kugelhorizont des Buntsandsteins). M. $^1/_2$. T. S. 388, 389 u. 391.
„ 25: Gesteinsstück, durchsetzt von kleinen Höhlungen, welche ursprünglich mit kleinen Calcitkriställchen ausgefüllt waren. M. $^1/_2$. T. S. 373.

Sämtliche Originale stammen vom „Ochsenlager" bei Heidelberg (ausgen. das Stück Fig. 11) und sind Eigentum von Prof. *R. Straßer* in Heidelberg.

Digitized by Google

Digitized by Google

Pfitzer

Nat. Med. Verein Heidelberg N.F. VII. Bd. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Digitized by Google

Ernst Pfitzer.

Gedächtnisrede, gehalten am 21. Dezember 1906 im großen Hörsal des botanischen Instituts zu Heidelberg.

Von **G. Tischler.**

Am 3. Dezember dieses Jahres hat uns alle ein schwerer Verlust getroffen; aus unserer Mitte verloren wir durch einen plötzlichen Tod einen Mann, der, bis zum letzten Augenblicke in voller körperlicher und geistiger Frische, noch wenige Stunden vor seinem unerwarteten Ende im Kreise seiner Freunde fröhlich geweilt und dem es vom Schicksal bestimmt schien, noch für Jahre an der Ruperto-Carola wirken zu dürfen, Geheimrat *Pfitzer*. Wir sind heute an der Stelle, an welcher der Verstorbene über drei Jahrzehnte gelehrt hat, zusammengekommen, um sein Gedächtnis zu ehren, und mir, seinem Schüler und langjährigen Assistenten, ist vom Vorstande des Naturhistorisch-medizinischen Vereins die ehrenvolle Aufforderung zugegangen, seiner hier zu gedenken. Berufeneren mag es vorbehalten bleiben, seine ganzen wissenschaftlichen Leistungen eingehend zu würdigen, von berufenerer Seite haben wir bereits am Tage seiner Beerdigung den Verstorbenen als Menschen feiern hören, ich kann heute nichts anderes tun, als versuchen, Ihnen in aller Kürze den Gang seiner wissenschaftlichen Entwicklung zu schildern, als Ihnen darzulegen, wie er in seinem Institute, in seinem Garten sich betätigt hat, zu zeigen, was er seinen Assistenten, seinen Schülern gewesen ist und welche Anregungen überhaupt alle die empfangen haben, die wissenschaftlich mit ihm in Berührung kamen.

Zuvor aber lassen Sie mich kurz über seinen Lebensgang berichten.

Ernst Hugo Heinrich Pfitzer wurde am 26. März 1846 zu Königsberg i. Pr. als Sohn eines angesehenen Buchhändlers geboren; er verlor seinen Vater schon im 12. Lebensjahre.

Bereits während seiner Schulzeit, die er im Altstädtischen Gymnasium zubrachte, zogen die Naturwissenschaften ihn vor allem an, und so war es denn nicht zu verwundern, daß er sich diesen, nachdem er zu Ostern 1863 sein Abiturientenexamen bestanden hatte, auch ganz zu widmen beschloß. Er studierte

Digitized by Google

zunächst fünf Semester lang an der „Albertina" insbesondere Botanik und Chemie, ohne indes die übrigen Zweige der Gesamtdisziplin zu vernachlässigen. *Caspary* und daneben *Sanio* waren seine Lehrer in der scientia amabilis. Er erhielt bei diesen beiden tüchtigen Mikroskopikern von vornherein eine sehr solide wissenschaftliche Grundlage in seinem Spezialfach und begann auch bald sich eine eigene Arbeit über die „Schutzscheide der Equisetaceen" zum Studium auszusuchen. Bevor er das Thema aber erschöpfend behandelt hatte, ging er noch für zwei Semester (Wintersemester 1865/66 und Sommersemester 1866) nach Berlin, um dort bei dem gefeierten *Alexander Braun* botanische Morphologie zu hören und sich auch in anderen Zweigen der Naturwissenschaft den Abschluß in seiner wissenschaftlichen Bildung zu verschaffen, den die kleine Provinzialuniversität in gleicher Weise wohl nicht gewähren konnte. Ein letztes Semester verbrachte er schließlich noch in seiner Vaterstadt, er beendigte nunmehr seine erste vorerwähnte botanische Arbeit und promovierte am 9. April 1867 zum Doktor der Philosophie.

Es zeugte von dem Wunsch *Pfitzers*, sich eine möglichst vielseitige botanische Ausbildung zu verschaffen, daß er vor Antritt einer Assistentenstelle noch drei Semester nach Heidelberg ging, wo damals einer der genialsten deutschen Botaniker, *Wilhelm Hofmeister*, lehrte. Noch wenige Jahre vor seinem Tode hat uns *Pfitzer* in dem Lebensbilde, das er mit so großer Sachkenntnis und mit so inniger Liebe von seinem verstorbenen Lehrer entworfen hat, gezeigt, von welchem Einfluß gerade diese erste Heidelberger Zeit auf sein späteres Arbeiten geworden ist. Trotzdem man denken konnte, daß bei der Menge der hier aus allen Gegenden versammelten jungen Fachbotaniker der einzelne schwieriger als anderswo in ein näheres Verhältnis zu dem großen Lehrer kommen mochte, war *Pfitzer* doch bald mit diesem wissenschaftlich und menschlich durch enge Bande verknüpft, die bis zum Tode dieses ausgezeichneten Forschers unverändert geblieben sind.

Im Wintersemester 1868/69 übernahm *Pfitzer* dann eine Stellung als Assistent am Bonner botanischen Institut bei *Hanstein*, einem sehr tüchtigen Lehrer und Forscher in der pflanzlichen Zellenlehre. Gleichzeitig habilitierte er sich als Privatdozent an der Universität, erst 22 Jahre alt. Sein Chef trat ihm nicht minder persönlich nahe, als sein früherer Lehrer in Heidelberg und war

Digitized by Google

ebenfalls auf seine Arbeiten von großem Einfluß. So haben eigentlich alle vier von uns genannten Botaniker: *Caspary, Braun, Hofmeister* und *Hanstein* seinen botanischen Entwicklungsgang bestimmt, aber die beiden letztgenannten standen ihm persönlich wohl sehr viel näher, als seine Lehrer der ersten Studienjahre. Von *Hofmeister* und *Hanstein* sprach er noch oft in späteren Jahren mit warmer Liebe und Anerkennung; und als wir, seine engeren Fachgenossen in Heidelberg, vor wenigen Monaten zu seinem 60. Geburtstage ihm die Bilder dieser beiden als kleines Zeichen der Aufmerksamkeit überreichten, da konnten wir so recht merken, welche weichen Gefühle bei ihm dadurch ausgelöst wurden.

Vier Jahre blieb er an der rheinischen Universität; es waren Jahre der angestrengtesten Arbeit. Eine rasche Folge von Publikationen, von denen eine sogar sich als bahnbrechend erweisen sollte, machten den jungen Forscher bald auch in weiteren Kreisen bekannt. Am 21. Juli 1872, im Alter von 26 Jahren, wurde er bereits als ordentlicher Professor seines Faches an das Botanische Institut der Universität Heidelberg zum Nachfolger seines nach Tübingen übersiedelnden Lehrers *Hofmeister* berufen. Über 34 Jahre hat *Pfitzer* dieser Hochschule angehört, was er dabei seinen Kollegen geworden ist, das hat vor kurzem in so schönen Worten unser gegenwärtiger Prorektor ausgesprochen, und mir, dem soviel jüngeren, ziemt es nicht, dies Verhältnis näher zu berühren. Die höchste Ehrenstelle, die die Universität zu vergeben hat, das Prorektorat, bekleidete er im Jahre 1889/90. Trotz eines lockenden Rufes nach Göttingen, jener zwar kleinen, aber durch Tradition altberühmten Hochschule, ist er mit seiner angestrengten Arbeit, mit seiner treuen Pflichterfüllung unserem Heidelberg bis zum Tode erhalten geblieben. Hier fand er auch nach einigen kleineren Arbeiten auf anderem Gebiet seine eigentliche wissenschaftliche Lebensaufgabe, eine Aufgabe, die er mit zähem Eifer zu erfüllen bestrebt war. Sie lag im Studium der Orchideen, jener großen eigenartigen und vielgestaltigen Pflanzengruppe, die wohl die phylogenetisch höchste Stufe unter den Pflanzen überhaupt einnehmen dürfte und bei der auf Schritt und Tritt eine Fülle von morphologischen, biologischen, anatomischen und systematischen Problemen sich ergab, die alle zu beendigen ein Menschenleben nicht reichen konnte. Mitten aus dieser Arbeit, kurz vor Vollendung einer größeren Monographie, hat ihn der Tod abberufen.

Digitized by Google

Pfitzer war kein Freund von so manchen Hypothesen des Tages, kein Freund der „Modearbeiten", und oft bezeichnete sich der Verstorbene mit seinem gemütlichen Spott als „unmodernen Botaniker". Die Arbeitsmethode, der er sein Leben lang gefolgt ist, war das langsame Aufbauen von unten auf, nicht, wie er sich wohl gelegentlich ausdrückte, so daß, wie bei so vielen Autoren, „die Pyramiden auf der Spitze ständen". Mit ungewöhnlicher Sorgfalt und peinlichster Selbstkritik ging er stets vor, und es werden seine Hauptwerke über die Orchideen wohl sicher noch zu den „klassischen" dieser Art rechnen, wenn man von manchen Größen des Tages nicht mehr sprechen wird. Bei der Lektüre seiner Werke sieht man förmlich, wie mit dem Weiterschreiten in den Einzelerkenntnissen die Fragen und die Aufgaben wachsen und wie sich endlich in meisterhafter Klarheit eine Ordnung, ein System der vielgestaltigen Formen ergibt, in das alle Genera und Spezies aufs beste eingeordnet sind. Klarheit überall und über alles! Nichts konnte *Pfitzer* so in Erregung bringen als unklare Spekulation. Und wie anregend wußte er alles im persönlichen wissenschaftlichen Gedankenaustausch durch eben diese Klarheit zu gestalten! Wie oft durfte ich nicht seine Ansichten über diese oder jene neue Veröffentlichung hören und wie mußte ich dann über seine Literaturkenntnis staunen, die sich auch auf die Gebiete erstreckte, die seinem wissenschaftlichen Wirkungskreise ferner lagen! Er selbst hat zwar nicht mehr aktiv eingegriffen in all die interessanten Fragen über Vererbung und Bastardisierung, über Reizphysiologie und Sinnesorgane und wie sonst die Probleme heißen mögen, die wir Jüngeren vornehmlich diskutieren. Aber er tat es nicht aus Mangel an Interesse für sie, sondern in erster Linie, um sich nicht zu sehr zu zersplittern, um dem Gebiet treu zu bleiben, dessen Studium er sich selbst als Lebensaufgabe bestimmt hatte.

Nun zu den einzelnen Publikationen *Pfitzers*.

Gleich in der ersten Arbeit finden wir die Vorzüge seiner Art zu untersuchen: große Gerechtigkeit in der Abwägung der Verdienste seiner Vorarbeiter, vorsichtige Schlußfolgerungen auf Grund eines umfassenden Beobachtungsmaterials und maßvolle Verwertung seiner Resultate für eine größere Frage. Dazu kommt noch ein großes technisches Können, das bei dem damaligen Mangel einer „Mikrotomtechnik" von vielem Werte sein mußte. — Bei der Schilderung der „Schutzscheiden" der deutschen Schach-

Digitized by Google

telhalme, d. h. jener mechanischen Systeme, die um die Gefäßbündel ausgebildet sind, gelang es ihm, die Beobachtungen *Duval-Jouves*, des besten Bearbeiters dieser Frage vor ihm, wesentlich auszubauen und sogar noch einen bisher ganz unbekannten Typus zu entdecken, der Art, daß eine doppelte Scheide, sowohl von außen als auch von innen, den Bündelkreis begrenzt. Außerdem konnte er dem anerkannt tüchtigen Anatomen *Sanio* einen prinzipiellen Irrtum nachweisen, da dieser Autor nicht die Gleichwertigkeit der Zellelemente erkannt hatte, die bei den einzelnen Spezies in so verschiedener Form den mechanischen Schutz der Organe ermöglichen. Schließlich ist *Pfitzer* in seiner Dissertation einer der ersten, der auf Grund anatomischer Funde systematische Schlußfolgerungen gezogen hat. Bekanntlich ist durch *Radlkofer* und *Solereder* diese anatomisch-systematische Methode erst sehr viel später in großem Umfange ausgebaut worden.

Während der Studienzeit in Heidelberg hat *Pfitzer* im Laboratorium von *Hofmeister* zwar sehr rege gearbeitet, aber keine seiner Untersuchungen schon abgeschlossen. In Bonn sehen wir dann sehr bald die Früchte seiner unausgesetzten Bemühungen. Es läßt sich dies am besten an den Vorträgen verfolgen, die er in den Sitzungen der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde gehalten hat. Jedesmal brachte er eigene noch unveröffentlichte Tatsachen vor. So sprach er am 3. Februar 1869 über die mehrfache Epidermis und das Hypoderma einiger Blätter, am 7. Juni über Kern- und Zellteilung der Diatomeen — und er gab hier etwas völlig Neues und, wie wir sogleich sehen werden, Epochemachendes —, am 5. Juli schon wieder über einen Pfropfblendling bei einer Rose, am 6. Dezember über die Entstehung der Spaltöffnungen bei den Gräsern und den Blattbau der Restionaceen und am 20. Dezember endlich über parasitische Pilze auf Diatomeen und über die Samen der Hohenbergia.

Den meisten Vorträgen sind dann die ausführlicheren Angaben bald gefolgt, und wir wollen erst bei deren Erscheinen auf *Pfitzers* Resultate näher eingehen. Nur sei noch jetzt mit einem Worte der Vortrag über die Pfropfhybriden näher erwähnt, da weitere Mitteilungen darüber später nicht mehr publiziert sind und andererseits die Frage nach der Existenz solcher „Hybrides par greffe" neuerdings wieder stark diskutiert wird. *Pfitzer* spricht sich nach Schilderung eines speziellen Falles dahin aus, daß solche mit der allergrößten Wahrscheinlichkeit anzunehmen sind.

Digitized by Google

In seinem Beispiel schien es ihm, als wenn das aufgesetzte Edelreis imstande gewesen wäre, auf die Unterlage formbestimmend zu wirken und diese zur Entwicklung von Mischformen anzuregen. Einen experimentellen Beweis konnte er allerdings nicht geben, und noch heute müht man sich damit ab, da bei einem negativen Ausfall eines Versuchs natürlich die Frage nicht definitiv entschieden ist.

Im Spätherbst des nächsten Jahres erschienen nun der erste und zweite Teil seiner Untersuchungen über das Hautgewebe der Pflanzen in ausführlicher Fassung, und kurze Zeit darauf folgte auch der dritte. Die drei hierher gehörigen Aufsätze hängen nur ziemlich lose zusammen; sie handeln über die Entwicklungsgeschichte der Spaltöffnungen bei den Gräsern, die damals noch ziemlich verworren war und die *Pfitzer* gänzlich klar legte, ferner über das Hautgewebe einiger Restionaceen und über die mehrschichtige Epidermis und das Hypoderma. Namentlich die beiden letzteren sind von allgemeinerem Interesse, die Studie über die Restionaceen deswegen, weil von dieser seltenen Pflanzengruppe, die nur im Kaplande und in Australien vorkommt, noch fast keine Untersuchungen vorlagen, andererseits aber sie gerade als ausgesprochene xerophyte Familie höchst eigenartige Anpassungen an den Standort besitzt. Der Schutz der Stomata muß nämlich, um die Gefahr einer zu starken Transpiration zu vermindern, ein besonders ausgeprägter sein; es zeigte sich, daß dafür bei den australischen wie bei den kapensischen Arten zwar verschiedene, aber gleich wirksame Mittel existieren. So ist die Auskleidung der Atemhöhlen durch Sklerenchym ein frappantes Beispiel dafür, denn hier können nur winzig-feine Spalten übrig bleiben, durch die ein Gasaustausch ermöglicht wird. Bei der Lektüre wird es auffallen, wie vorsichtig sich *Pfitzer* über die Beziehungen zwischen Standort und anatomischem Verhalten äußert, und doch hatte er eins der ersten Beispiele entdeckt für jene Disziplin, die wir heute als „Physiologische Pflanzenanatomie" bezeichnen, deren Bearbeitung allerdings erst vier Jahre danach auf Grund der gewichtigen Untersuchungen *Schwendeners* und später *Haberlandts* im großen begonnen wurde.

Ähnliche Gesichtspunkte vertritt die dritte der genannten Abhandlungen. Bevor *Pfitzer* sich mit der Frage beschäftigte, wußte man nicht, ob das „Wassergewebe" der Blätter überall auf die gleiche Weise zustande kommt oder nicht. Einige Autoren wollten

Digitized by Google

es als eine „mehrschichtige Epidermis" ansehen, andere leugneten deren Vorkommen überhaupt. *Pfitzer* entschied den Streit auf Grund des Studiums der Entwicklungsgeschichte der Blätter dahin, daß in gewissen Fällen (bei Peperomia, Ficus, Begonia) das genannte Gewebe sicher durch Teilung der Epidermis, dagegen in anderen (Rhoeo, Acanthostachys) durch Teilung einer Schicht des Grundgewebes entstehe. Trotz der verschiedenen Herkunft sind die betreffenden Zellen im erwachsenen Blatte völlig gleich gebaut, und dies kann nur die gemeinsame Funktion bewirkt haben. Denn in all den hierher gehörigen Fällen ist es für die Pflanze von Vorteil, eine Schicht wasserführender Zellen zu haben, um auch bei starker Insolation gegen Wasserverlust möglichst geschützt zu sein. Ferner könnte die Wasserschicht den ungünstigen Einfluß der strahlenden Wärme auf die assimilierenden Zellen erheblich vermindern.

Gleich jetzt sei *Pfitzers* Artikel „Über die Einlagerung von Kalkoxalatkristallen in die pflanzliche Zellhaut" angeführt; er wird zwar etwas später publiziert, schließt sich aber sachlich an die vorhergehenden nahe an. Auch hier handelt es sich nämlich um die Hautgewebe einiger Blätter. Bei gewissen Dracaena-Spezies hatte *Pfitzer* durch Zufall höchst eigenartige Einlagerungen von Kalkoxalatkristallen aufgefunden, und es fragte sich, wie diese vor sich gingen. Die Entwicklungsgeschichte lehrte ihn hier wie bei einigen Citrusarten, wo ähnliche Kristalle zwar schon bekannt, aber noch nicht erforscht waren, daß diese zunächst frei im Plasma liegen und erst allmählich durch Abscheidung von neuen Celluloseschichten in die Wände hineingelangen. Dies mußte sehr für denjenigen Wachstumsmodus der Zellmembranen sprechen, den man als „Appositionswachstum" bezeichnete und dessen Vorhandensein damals infolge der Autorität von *Nägeli* zugunsten einer alleinigen „Intussuszeption" allgemein bestritten wurde. *Pfitzer* zog auch bereits diese klare Folgerung, doch kam die von ihm verfochtene Theorie erst sehr viel später infolge der Forschungen von *Strasburger* und *Schmitz* zu Ehren. Andererseits verfiel unser Autor nun nicht in den Fehler, diesen einen Modus als ausschließlich anzusehen, er stand somit schon 1872 auf dem Standpunkte, den wir heute vertreten, daß die Membranen gemeinsam durch Apposition und Intussuszeption wachsen können.

Bereits vor dieser Arbeit aber war das Werk erschienen, das ich erst als bahnbrechend bezeichnete, sein Buch über die Lebensgeschichte der Diatomeen oder Bacillariaceen. Ich glaube,

Digitized by Google

ich kann es Ihnen nicht besser charakterisieren, als wenn ich aus einer historischen Würdigung aller Arbeiten über diese eigenartige Pflanzengruppe überhaupt die nachfolgenden Sätze hier anführe. Sie stammen von einem Mitgliede unserer Universität, von Professor *Lauterborn*. Wir hören von ihm[1]):

„Eine neue Epoche in der Entwicklung des inneren Baues der Diatomeen inaugurierten *Pfitzers* «Untersuchungen über Bau und Entwicklung der Bacillariaceen». In dieser inhaltsreichen Arbeit erhielt das wichtige Gesetz von der Zweischaligkeit der Diatomeenmembran, die bereits *Wallich* erkannt hatte, seine wissenschaftliche Begründung; außerdem wird hier unter kritischer Sichtung der früheren Literatur die Anordnung des Plasmas und seiner Einschlüsse, die Teilung der Zelle, sowie die Bildung der Auxosporen bei zahlreichen Vertretern aus allen Familien auf das eingehendste geschildert und dadurch eine sichere Basis für alle ferneren Untersuchungen geschaffen. *Pfitzer* gebührt auch das unbestreitbare Verdienst, den Grund zu einem wirklich natürlichen System der Diatomeen gelegt zu haben, zu einem System, das nicht wie bisher einzig und allein auf der Struktur der toten Schalen, sondern in erster Linie auf dem inneren Bau, sowie auf der Entwicklung basiert."

Sie sehen aus diesen knappen Worten wohl schon zur Genüge, daß die Diatomeenkunde eigentlich erst durch *Pfitzer* zur Wissenschaft erhoben ist. Wenn die früheren Beobachter ihre Aufmerksamkeit wesentlich nur auf die schön gezeichneten Kieselschalen gerichtet hatten, so könnte man dies etwa damit vergleichen, als wenn jemand bei der interessanten und hochorganisierten Gruppe der Schnecken lediglich sich damit abgeben wollte, die Farben und Formen ihrer Gehäuse zu studieren.

Noch einmal, im Jahre 1882, gab *Pfitzer* in „Schenks Handbuch der Botanik" einen ausgezeichneten Überblick von dem Stand unserer damaligen Kenntnisse über die Diatomeen. Und bis zu seinem Tode hat er sich das Interesse für diese seine „Jugendliebe" in hohem Maße bewahrt, wie dies aus seinen regelmäßigen Referaten für Justs botanischen Jahresbericht hervorgeht.

Doch kehren wir zu der Bonner Zeit zurück, in der *Pfitzer*, wie wir sahen, ein ungewöhnlich reges Interesse für weit voneinander entfernt liegende wissenschaftlichen Probleme zeigte. So erörterte er in einem Vortrage vor der Niederrheinischen

[1]) Untersuchungen über Bau, Kernteilung und Bewegung der Diatomeen. Leipzig 1896, p. 3.

Digitized by Google

Gesellschaft die Frage, ob den Coniferen ein Wachstum mittels einer Scheitelzelle, wie noch allen höheren Kryptogamen, zukomme oder nicht. Die vorliegenden, einander widerstreitenden Angaben glückte es *Pfitzer*, definitiv klar zu stellen. Denn er fand die phylogenetisch sehr interessante Tatsache, daß zwar nirgends mehr an der Spitze von ausgewachsenen Zweigen eine Scheitelzelle vorhanden ist, wohl aber noch bei einigen Embryonen (Thuya, Taxus), während andere Keimlinge (Pinus, Abies) niemals mehr in ihrer Ontogenese eine solche aufweisen.

Die letzten der Arbeiten aus *Pfitzers* Privatdozentenzeit behandeln dann einige niedere Pilze, welche auf gewissen Diatomeen und Desmidiaceen schmarotzen. Die von ihm neu entdeckten Arten sind Cymbanche Fockei, Podochytrium clavatum und vor allem Ancylistes Closterii. Diese sei noch besonders hervorgehoben, nicht allein deshalb, weil von ihr ein ausführlicher Aufsatz in den Monatsberichten der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin erschien, sondern weil *Pfitzer* hier den Repräsentanten einer völlig neuen Pilzgruppe entdeckt hat, die intermediär zwischen den ganz primitiv gebauten Chytridiaceen und den Saprolegniaceen steht. —

Es war natürlich, daß der große Wirkungskreis, den der junge Ordinarius in Heidelberg vorfand, zunächst etwas hemmend auf seine wissenschaftliche Produktivität einwirkte, namentlich deshalb, weil auch noch die größere Arbeit der Neuanlage eines botanischen Gartens und der Erweiterung des Instituts hinzukamen. Trotzdem war es ihm möglich, während dieser ersten Jahre eine physiologische Untersuchung über den Wassertransport in der Pflanze in Angriff zu nehmen. Eine völlige Klärung haben wir auch heute noch nicht auf diesem Gebiet, dagegen wissen wir seit der Zeit, in der *Pfitzer* experimentierte, über ein Teilproblem gut Bescheid, nämlich, mit welcher Geschwindigkeit das Wasser befördert wird. Er suchte nämlich zu zeigen, daß die anderweit angenommenen Maximalschnelligkeiten viel zu niedrig gegriffen wären. Dies bemühte er sich einmal dadurch nachzuweisen, daß er Topfpflanzen mit welken Blättern plötzlich stark begoß und die Zeit beobachtete, die bis zur Hebung des ersten Blattes verlief, und weiterhin, durch eine andere Publikation angeregt, ließ er in abgeschnittenen Pflanzen Lösungen von Salzen (Lithiumsalpeter) aufsteigen und konnte durch spektroskopische Methoden jedesmal leicht ergründen, wie weit das Salz

Digitized by Google

in einer bestimmten Zeit gestiegen war. Auch untersuchte er, inwiefern sich die Schnelligkeit der Wasserströmung durch einen Wechsel der Außenbedingungen, besonders durch Wärme und Trockenheit, modifizieren lasse.

Auf einige ihm von anderer Seite gemachten Einwände antwortete er noch einmal in einer kleinen Notiz, doch dann verließ er die Frage.[1]) Sein ganzes Interesse und die ganze ihm zur Arbeit zur Verfügung stehende Zeit waren inzwischen völlig absorbiert von dem Studium der Pflanzengruppe, der er bis zum Tode sich gewidmet hat, nämlich der Orchideen.

Eine physiologische Untersuchung hatte ihn auf diese Familie zunächst hingewiesen: er suchte nämlich festzustellen, wie die Blütenöffnung und wie gewisse Blütenbewegungen zustande kommen, die z. B. bei Laelia und Dendrobium sehr auffällig sind. Es zeigte sich, daß erstere auf Wachstum, ähnlich wie auch bei anderen Pflanzen, beruht und letztere zwar autonom sind, d. h. auf bekannte Ursachen nicht zurückzuführen, aber doch von Licht und Wärme sich beeinflussen lassen.

Zwei kleine anatomische Arbeiten über Orchideen schlossen sich daran an. *Pfitzer* hatte durch Zufall gewisse eigentümliche Faserzellen im Blatte von Aerides aufgefunden und er studierte nun deren Entwicklungsgeschichte; auch gelang es ihm nachzuweisen, daß bei den Orchideen höchst merkwürdige Kieselkörper vorkommen, die bis dahin durchaus verkannt, von einigen als „Warzen" beschrieben waren.

Eine weitere Publikation über Orchideen war eine morphologische. In ihr wird über die „Umdrehung" der Orchideenblüten, die „Resupination", berichtet und — was sehr wichtig war — gezeigt, daß diese bei umgekehrter Lage der Blüten unterbleibt; daraus folgert *Pfitzer* mit Recht den Einfluß der Schwerkraft auf dies Geschehen.

Eine fernere Notiz bringt uns entwicklungsgeschicht-

[1]) Von *Sachs* wurde *Pfitzer* entgegengehalten, daß die Luft im Innern der Pflanzen unter vermindertem Drucke stehe und daß durch das Hineinstürzen der Flüssigkeiten in eben diese luftverdünnten Räume eine abnorme Schnelligkeit erzielt werde. *Pfitzer* experimentierte daraufhin nochmals mit solchen abgeschnittenen Zweigen, die vor Beginn der Versuche solange in Wasser gestellt waren, bis der äußere und innere Luftdruck sich ausgeglichen haben mußten. Er glaubte auch in diesem Falle die gleichen Resultate wie vorhin zu erzielen. Siehe aber die kritische Behandlung der ganzen Frage bei *Pfeffer*: Pflanzenphysiologie, Bd. I, 1897, p. 201—202.

Digitized by Google

liche Daten über die Embryoausbildung und Keimung einiger Orchideen (Listera, Orchis, Bletia, Dendrochilum); über das gleiche Thema hielt er auch einen Vortrag auf dem Naturforschertag in München 1877.

Es folgten zwei biologische Arbeiten, die über das Aufspringen der Blüten von Stanhopea und über die Bestäubungseinrichtungen bei Mesospinidium und Lycaste handeln, letztere im Anschluß an die bekannten Forschungen *Charles Darwins*.

Dieser Cyklus von sieben Abhandlungen über die Orchideen war aber gewissermaßen nur „neben" seiner Hauptforschung herausgegeben worden, von der uns nun eine achte Arbeit Kunde gibt. *Pfitzer* tritt in ihr an die Öffentlichkeit mit einer nur auf morphologische Merkmale gegründeten Übersicht der ganzen Familie, einer Familie, von der wir heute über 8000 Arten kennen und die an Spezieszahl überhaupt unter den Blütenpflanzen nur noch von den Kompositen übertroffen wird. Zur Charakteristik benutzt er den mono- oder sympodialen Aufbau des Stammes, die Knospenlage, die End- oder Seitenständigkeit der Blüten, die Frage, ob alle Sprosse einheitlich seien oder nicht und andere Daten. Alle bisherigen Einteilungsversuche waren dagegen im wesentlichen auf den Blütenbau basiert, ohne die vegetativen Organe zu berücksichtigen.

Auf dem Naturforschertage in Baden-Baden 1879 trug er sein System nochmals kurz einem größeren wissenschaftlichen Publikum vor, und schon zwei Jahre später erschien dann sein „Standardwork", die „Grundzüge einer vergleichenden Morphologie der Orchideen", das in Folio auf 194 Seiten eine erschöpfende Darstellung alles Bekannten, eigener und fremder Forschungen, gab. Man muß staunen über die Fülle des verarbeiteten Materials, zumal es zum großen Teil nur sehr schwer zu beschaffen gewesen war. Systematischer Betrachtung müßte es überlassen bleiben, auf die Einzelangaben zu sprechen zu kommen oder auch nur die Hauptgruppen mit Namen anzuführen. Auf die biologische Abteilung des Werkes sei aber von mir, wenigstens mit einigen Worten, hingewiesen. Denn hier finden wir die Beziehungen zwischen der Gestaltung und dem Standorte der Pflanzen behandelt, die terrestrischen werden uns im Gegensatze zu den epiphytischen vorgeführt und bei letzteren alle die mannigfachen Einrichtungen berührt, die ihnen den Kampf ums Dasein erleichtern: die Größe und Ausbildung ihrer Samen, der Bau ihrer Luft-

Digitized by Google

wurzeln mit dem merkwürdigen „Velamen", die Luftknollen des Stammes, die Reduzierung der Blattspreite zur Verminderung der Transpiration, die Befruchtungseinrichtungen und die biologische Bedeutung der Blütenbewegungen, sowie die Länge und Reifungszeit ihrer Früchte.

Nach zwei kleineren Arbeiten „über das Wachstum der Kronblätter von Cypripedium caudatum" und „über zwergartige Bolbophyllen mit Assimilationshöhlen im Inneren der Knollen", folgt dann schon im Jahre der Jubelfeier der Heidelberger Universität in der Festschrift des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins das zweite „klassische" Werk *Pfitzers* über die Orchideen, in dem er sich nun zu den Blüten wendet. Bereits auf der Naturforscherversammlung in Berlin 1886 war er mit seinen wichtigsten Ergebnissen daraus hervorgetreten, jetzt wurden sie näher ausgeführt. Er zeigte, daß die Achsenteile weit mehr Anteil an der Blütenbildung nehmen, als die herrschende Vorstellung es zuließ: besonders das „Gynostemium", die „Säule", die man allgemein als Verwachsungsprodukt von Staubblättern und Griffel angesehen hatte, wies *Pfitzer* als zum großen Teil bedingt durch Verlängerung des Achsenbechers nach, der den unterständigen Fruchtknoten bildet; ferner studierte er die „labioskopen", d. h. die auf der Seite des Labellums liegenden Achsenausbreitungen, die Rolle der Staminodien bei der Blütenbildung und viele andere schwierige Punkte mehr, die gerade für die durch zahlreiche Anpassungen so wunderbar gestalteten Orchideenblüten sich in reichem Maße auffinden lassen. Dabei betont er ausdrücklich, daß das meiste noch zu erforschen sei, da wir z. B. noch viel zu wenig Material in Händen haben, um über die tropischen Spezies völlig klar zu sehen. Oft werde man sich selbst mit „gepreßtem" Material begnügen müssen, wenn das lebende fehle, und *Pfitzer* gibt uns auch eine Methode an, durch Behandeln mit Alkohol und Ammoniak möglichst gute Resultate dabei zu erzielen.

Jetzt erst durfte man sagen, die vegetativen Organe und die Blüten seien morphologisch so gut bekannt, daß ein Versuch, ein „natürliches System" zu begründen, wirklich mehr darstelle, als einen „Bestimmungsschlüssel". Im nächsten Jahre zog dann auch *Pfitzer* seine systematischen Schlußfolgerungen.

Bald darauf erscheint noch eine kleinere Arbeit in Pringsheims Jahrbüchern über die Blütenentwicklung bei einzelnen Gruppen, und dann schenkte er uns in dem Sammelwerk von Engler

Digitized by Google

und Prantl, die „natürlichen Pflanzenfamilien", jene ausgezeichnete Übersicht über alles, was man überhaupt zurzeit von den Orchideen wußte, meisterhaft in der Knappheit und Klarheit. Diese Angaben wurden dauernd bis zum Jahre 1904 in einigen Nachträgen nach dem jeweiligen Stand des Wissens ergänzt.

Die große Masse der neu gesammelten tropischen Orchideen, das große Interesse, das auch in nicht fachbotanischen Kreisen für diese schöne Pflanzenfamilie herrschte, ließ *Pfitzers* Forschungen nicht ruhen. Noch zweimal übermittelt er uns in Artikeln, welche in Englers Jahrbüchern erschienen, eine Reihe neuer morphologischer und systematischer Kenntnisse; dabei nahm er auch energisch gegen jene Methode Stellung, die im Ausgraben von halbverschollenen Namen bestand und die nur Verwirrung, aber nicht den geringsten Nutzen stiftete.

Endlich begann *Pfitzer* noch die Mitarbeit an dem großen Sammelwerke von Engler: das „Pflanzenreich", für das er zwei Gruppen der Orchideen, die Cypripedilinen und die Coelogyninen, zu bearbeiten übernahm. Nur die erste Untersuchung ist davon fertiggestellt, sie hat vor der Kritik die denkbar beste Aufnahme gefunden; das Manuskript für die zweite ist zwar in den Hauptzügen beendet (eine vorläufige Mitteilung davon gab *Pfitzer* bereits vor zwei Jahren auf der Vereinigung der Systematiker in Stuttgart); die Detailforschung sollte aber noch manche Lücke ausfüllen. Es ist ihm nicht mehr vergönnt gewesen, sein Werk ganz zu Ende zu führen! —

Ich habe geglaubt, Ihnen im Zusammenhange das vortragen zu sollen, was *Pfitzer* selbst als sein Lebenswerk ansah. Suchen wir jetzt noch die übrigen Publikationen des Verstorbenen während seiner Heidelberger Zeit zu charakterisieren.

Da wäre zuerst zu nennen eine Abhandlung über die „Früchte, Keimung und Jugendzustände" einiger Palmen, die er auf Grund eines reichen Materials ausarbeiten konnte, das ihm Professor *Treub* aus Buitenzorg auf Java gesandt hatte. Wir finden die Frage eingehend erörtert, wie bei diesen, zum Teil mit so harter Samenschale versehenen Früchten, der junge Embryo es überhaupt möglich machen kann, ans Freie zu gelangen. *Pfitzer* zeigte, daß bei vielen, bei denen die reifen Früchte „klappern", also überall da, wo der Embryo seine Lage bei der Reife verändern wird, besondere Einrichtungen zur Erleichterung der Keimung nicht existieren, daß aber hier auch die Gewebe nicht so

Digitized by Google

fest sind, daß sie nicht einfach mechanisch durchbrochen werden könnten. Andererseits finden sich nun bei einer großen Reihe anderer — und überall ist hier der junge Keimling völlig fixiert — bestimmte vorgebildete Öffnungen in der Schale. Welch komplizierte Struktur in ihnen zuweilen sich zeigt, lehrt z. B. Acrocomia: hier ist in der nur lose verschlossenen Ausgangspforte noch ein besonderer „Pfropf", der sich nach innen konisch verengert und so wohl von dieser Seite, nämlich von dem wachsenden Embryo, aber nicht von außen herausgedrückt werden kann.

Im Anschluß an diese anatomischen Daten geht der Autor noch auf den Vorgang der Keimung selbst, sowie auf die Form der Primärblätter ein und berichtet über die ökologisch günstige Verteilung etwa vorkommender Dornen oder Stacheln an jüngeren und älteren Pflanzen. —

Pfitzers akademische Rede vom 22. November 1889 handelt „Über die verschiedenen Beziehungen äußerer Kräfte zur Gestaltung der Pflanze". Hatte er in seinen schönen Orchideenstudien ganz im Sinne seines Lehrers *Alexander Braun* das Hauptgewicht auf das Vergleichende in der Morphologie gelegt, so zeigt er nun hier im Zusammenhange, daß damit allein noch nicht alles getan sei, um die Formgestaltungen im Pflanzenreich unserem Verständnis näher zu bringen. Zunächst müssen nach ihm überall die rein mechanischen Momente berücksichtigt werden, da zum Beispiel allein schon durch das Gewicht die Stellung mancher Organe bedingt sein kann. Weiterhin kämen die morphometrischen Daten in Betracht: die Beeinflussung durch die Außenwelt, wie etwa durch die Verschiedenheit der Standorte, die die Gestalten verändern kann, ohne daß wir von nützlicher Anpassung reden dürfen. Wo wir aber eine solche konstatieren müssen und wo wir es dabei experimentell in der Hand haben, selbst bis zu einem gewissen Grade die Form umzuändern, die Richtung und den Entstehungsort der einzelnen Organe zu bestimmen, da spricht *Pfitzer* von morphotropischen Einflüssen. Endlich bleibt noch all das übrig, was wir ohne „Erklärung" hinnehmen müssen, so die Entstehung der Blumen, der Parasiten, mancher edaphischen Genossenschaften. Hier läßt sich die Umänderung der Organe in einer bestimmten uns für die Pflanze nützlich erscheinenden Richtung zwar durch vergleichende Überlegung, aber nicht durch den Versuch auf die Einwirkung äußerer Kräfte zurückführen. *Pfitzer* warnt bei dem Studium dieser morpho-

Digitized by Google

genen Einflüsse ausdrücklich vor einer zu grob mechanischen Auffassung, tadelt andererseits aber auch die, welche von vornherein auf alle Erklärungsversuche in solchem Falle glauben verzichten zu müssen. —

Mit seinen Schülern publizierte *Pfitzer* zweimal einige Ergebnisse gemeinsam, so mit *Ad. Meyer* eine kleine Abhandlung über die Anatomie der Blüten- und Fruchtstände von Artocarpus und mit *Möbius* über die Anatomie der monokotylenähnlichen Eryngien, die deswegen von größerem Interesse ist, weil die Pflanzen zu ihren nächsten Verwandten typische Dikotyle rechnen, selbst aber im morphologischen Aufbau und in der Blattanatomie ganz den Monokotylen gleichen. Auch im Stammbau finden sich einige Besonderheiten, namentlich in der Ausbildung der „mark"- und „rinden"ständigen Bündel.

Von *Pfitzers* kleineren Arbeiten wären nun hier einige der mikroskopischen Technik dienenden anzuführen, so eine, in dem ein Verfahren erwähnt ist, das gleichzeitig gute Fixierung und Färbung erlaubt (Pikrinsäure-Nigrosin), eine weitere, welche anstatt des zur Einbettung gebräuchlichen Paraffins ein neues Medium, nämlich Glyzerinseife[1]), einführen will, das aber den Nachteil hatte, nur für sehr weiche Objekte verwendbar zu sein; endlich ist zu nennen das von *Pfitzer* entdeckte „Verfahren zur Konservierung von Blüten und anderen zarten Pflanzenteilen", das auch den Patentschutz erhielt (am 22. August 1889). Es beruht darauf, daß die betreffenden Pflanzenteile völlig entwässert und dann in Lösungen pflanzlicher oder tierischer Fette und Wachsarten übertragen werden, ohne daß die natürlichen Farben bei diesem Prozeß verloren gehen. Sind die Gewebe völlig durchtränkt, läßt man sie über Schwefelsäure oder Calciumchlorid trocknen. In zwei Zusatzpatenten (vom 20. Juni und 25. September 1891) werden noch einige Abkürzungen und Verbesserungen des Verfahrens angegeben. —

Auf die wenigen speziell den Zwecken der Hortikultur und Dendrologie dienenden Publikationen *Pfitzers* werden wir noch später zu sprechen kommen, ebenso auf seine vornehmlich zu Lehrzwecken dienende Systemübersicht des gesamten Pflanzen-

[1]) Diese war von *Flemming* schon empfohlen; *Pfitzer* modifiziert aber das Verfahren etwas. In der Wärme wird die Seife bis zur Konzentration in einem Gemisch von Glyzerin und 96 % Alkohol gelöst, dann werden darin die Objekte mit der Nadel orientiert und sind beim Erkalten nach Wunsch fixiert.

Digitized by Google

reiches. Wir dürfen es aber nicht unterlassen, noch ganz speziell auf die Biographien einzugehen, die *Pfitzer* geschrieben hat. Zunächst wäre da eine kurze Würdigung seines Lehrers *Caspary* zu nennen. Er schildert hierbei anschaulich die harten Kämpfe, die dieser in seiner Jugend durchzumachen hatte, um die materiellen Mittel zu seinem Unterhalte sich zu erwerben, er führt uns weiter den reifen Mann in gesicherter Stellung in Bonn und Königsberg vor, er verschweigt nicht die Kanten und Ecken im Charakter *Casparys*, er weist hin auf die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit, aber er betont auch nur desto nachdrücklicher die Vorzüge des Verstorbenen als Forschers auf bestimmtem Arbeitsgebiet, sowie vor allem als Lehrers: er gesteht, wie sehr er ihm für die oft strenge Schulung danken müsse, die dem Studenten bisweilen vielleicht etwas unbequem war, aber „gerade dem Anfänger nur förderlich sein konnte".

Ein besonders schönes Denkmal hat *Pfitzer* dann seinem Lehrer *Hofmeister* in der Festschrift der Heidelberger Universität zum Jubiläum 1903 gesetzt. Der Verfasser bemüht sich nämlich in dieser sehr ausführlichen Zusammenfassung des Lebenswerkes *Hofmeisters* nicht nur dessen wissenschaftliche Resultate festzustellen, sondern vor allem jedesmal klarzulegen, wie augenblicklich auf dem betreffenden Gebiete der Stand der Forschung ist. In sieben Kapiteln werden die Fragen abgehandelt, mit denen *Hofmeister* sich beschäftigt hatte, Befruchtung und Embryologie der Angiospermen, der Coniferen und der höheren Kryptogamen, Entwicklungsgeschichte der niederen Kryptogamen, Zellenlehre, Experimentalphysiologie und allgemeine Morphologie. Und jeder, der weiß, welche Kenntnis und Kritik der Literatur dazu gehört, alle diese Dinge anerkannt objektiv darzustellen, der wird gerade diese Publikation *Pfitzers* als einen Beweis dafür betrachten, wie sehr er mit der botanischen Forschung auch in den Fragen mitging, die er persönlich zu bearbeiten nicht die Zeit fand. Nicht zuletzt lernen wir ihn bei der Schilderung seines Lehrers auch selbst als Menschen kennen, seinen liebenswürdigen Humor, seine feine Beurteilung dieses genialen Mannes, seine Dankbarkeit dem lange Verstorbenen gegenüber und endlich seine Bescheidenheit, mit der er die überragende Größe *Hofmeisters* ohne jeden Neid anerkennt.

Noch einen dritten Nekrolog hat *Pfitzer* verfaßt. Es galt, das Andenken des 1905 verstorbenen ehemaligen außerordent-

Digitized by Google

lichen Professors der Botanik in Heidelberg *Johannes Anton Schmidt* zu ehren, und auch hier weiß der Verfasser sowohl dessen Arbeiten als auch dessen Persönlichkeit die besten Seiten abzugewinnen, ohne darum unkritisch und unobjektiv zu werden.

Schließlich soll bei der Aufführung der wissenschaftlichen Leistungen *Pfitzers* nicht vergessen werden, darauf hinzuweisen, daß er lange Zeit der überaus mühsamen Pflicht sich unterzog, Sammelreferate für „Justs botanischen Jahresbericht" zu geben, so für das große Gebiet der „Morphologie und Physiologie der Zelle" von 1873—1882, für das der Diatomeenforschung von 1873 bis zu seinem Tode. Ferner war er kurze Zeit, während der Jahre 1902 und 1903, Berichterstatter der in Deutschland publizierten morphologischen Arbeiten für das internationale „Botanische Centralblatt".

Der Schwerpunkt von *Pfitzers* Wirken an unserer Hochschule lag aber nicht nur in seinen wissenschaftlichen Publikationen, sondern sicher ebensosehr in seiner Tätigkeit als akademischer Lehrer. Als er seine Vorlesungen im Jahre 1872 begann, hatte er in seinem Hauptkolleg nicht mehr als 15 Studenten, im letzten Semester vor seinem Tode waren es 145! Er las stets im Winter ein fünfstündiges Kolleg über allgemeine Botanik (Anatomie und Physiologie der Pflanzen), im Sommer ein sechsstündiges über spezielle (Morphologie und Systematik). Wegen der Klarheit seines Ausdrucks, sowie wegen der steten Hervorhebung des prinzipiell Wichtigen wurden seine Vorlesungen sehr gerne gehört. Besondere Freude machte ihm wohl selbst am meisten sein Systematikkolleg, wenn er inmitten einer Unmenge von lebenden Pflanzen, die jedesmal aus dem botanischen Garten herein transportiert werden mußten, dozierte und soweit es anging, das lebende Material demonstrieren konnte. Für diese Vorlesung hatte er auch eine Systemübersicht ausgearbeitet, die in mancher Beziehung von der üblichen Anordnung der Familien, wenigstens bei den Blütenpflanzen, abwich.[1]) Dabei lag es *Pfitzer* völlig fern,

[1]) So waren die Monocotylen als phylogenetisch wahrscheinlich jüngere Gruppe vor die Dicotylen gestellt — die Anordnung begann bei den höheren und stieg zu den niedriger organisierten Klassen hinab —, so waren, um noch einzelne originelle Ansichten hier zu berühren, die Salicaceen in der Nähe der Parieteles, die Aristolochiaceen und Rafflesiaceen bei den Polycarpicae untergebracht.

Digitized by Google

nun auf sein System zu „schwören". Er ließ neben seinem auch andere gelten und betonte immer wieder, daß, solange wir ein wirklich phylogenetisches System nicht haben, kein einziges beanspruchen darf, die „reine Wahrheit" zu enthalten. Ein reges Interesse brachte er daher den neueren Bestrebungen entgegen, die ein im strengsten Sinne natürliches System von anderen Gesichtspunkten aus erstreben.

Ganz besonders möchte ich noch hervorheben, daß *Pfitzer*, wie er mir oft gesagt hat, sich als Dozent davor zu hüten bestrebt war, die Gegenstände seiner eigenen Untersuchungen zu sehr in den Vordergrund zu stellen. Humoristisch setzte er dann wohl noch hinzu, er hoffe so, daß es ihm bei seinen Studenten besser gehen werde, wie einem jetzt schon verstorbenen hochangesehenen Botaniker, der infolge seiner Arbeiten über die „Scheitelzelle" auch von dieser etwas über Gebühr im Kolleg zu sprechen pflegte und daher von seinen Zuhörern den Spitznamen „die Scheitelzelle" erhalten hätte.

Außer den beiden großen Kollegs hat *Pfitzer* noch jahrelang über Pharmakognosie[1]) gelesen, sowie einmal (Wintersemester 1873/74) „über die Pilze und die durch dieselben bewirkten Pflanzen- und Tierkrankheiten" und einmal (Sommersemester 1890) eine „Vergleichende Darstellung der Vegetation der Erde". Ferner soll erwähnt werden, daß er in den Sommersemestern bis 1900 auch des Samstag nachmittags mit seinen Schülern botanische Exkursionen unternahm.[2])

Alle Spezialkollegs überließ *Pfitzer* den außer ihm an der Ruperto-Carola wirkenden Dozenten der Botanik.[3]) Dagegen lag noch eine Haupttätigkeit von ihm als Lehrer in dem Abhalten seiner Praktika, von denen das eine, neun- bis zwölfstündige, für die Anfänger, das zweite, halb- oder ganztägige, für Fortgeschrittene und Doktoranden bestimmt war. Niemals ließ er es sich nehmen, selbst nach jedem seiner Praktikanten, und wäre es der Jüngste, zu sehen, für jeden hatte er ein gleich reges Interesse, das sich sogar bis auf die Einzelheiten erstreckte. Besonders genau nahm

[1]) Nämlich von W.-S. 1873/74 bis 1888/89 und wieder W.-S. 1895/96, S.-S. 97 und W.-S. 1898/99. Von 1889—93 wurde das Colleg von *Möbius*, seit 1899 von *Glück* gelesen.

[2]) Von 1901 an wurden diese von *Glück* ausgeführt.

[3]) Es waren dies: *Askenasy* (von 1872—1903), *L. Koch* (von 1877 bis heute), *Möbius* (von 1888—1893), *Glück* (von 1899 bis heute) und endlich der Redner selbst (von 1902 bis heute).

Digitized by Google

er es mit der anatomischen Ausbildung seiner Schüler, als der Grundlage von allem anderen, eingedenk seiner eigenen Lehrzeit in Königsberg.[1])

Eine große Reihe von Dissertationen zeugt von dem Eifer, mit dem im Institut gearbeitet wurde. Die Themata behandelten zumeist anatomische, seltener auch noch morphologische Fragen, für rein physiologische Aufgaben war die technische Einrichtung des Instituts nicht geeignet. In den letzten Jahren hat *Pfitzer* namentlich die anderswo nicht leicht in gleicher Vollständigkeit zu erhaltenden Orchideengruppen anatomisch durcharbeiten lassen; soweit es anging, wurde dabei stets lebendes Material benutzt und getrocknetes aus den Herbarien nur, falls ersteres fehlte, herangezogen.

Von seinen zahlreichen Schülern seien hier bloß einige der älteren genannt, die der Botanik treu geblieben sind: *Ludwig Koch, Schütt, Zacharias, Jost, Noll, L. Klein, Möbius, Gilg, Wieler, Ambronn, Hugo Fischer, Weberbauer, Bruno Schröder.* Eine eigentliche wissenschaftliche Schule hat er dabei nicht gebildet. Den Kreis seiner Mitarbeiter suchte er unter Fachgenossen, die ihre Lehrjahre schon abgeschlossen hatten: ich nenne an dieser Stelle vor allem *Kränzlin* in Berlin, *Cogniaux* in Nivelles, *Rolfe* in London. Mit diesen bearbeitete er auch zusammen die Orchideen für das Engler'sche „Pflanzenreich".

Es sei mir gestattet, jetzt in wenigen Worten auf das Verhältnis einzugehen, das *Pfitzer* mit seinen Assistenten verband. Ich darf wohl sagen, daß es ein außergewöhnliches war, denn wir alle, die wir unter ihm tätig gewesen sind, konnten in ihm nicht nur den stets gerechten und gütigen Chef, sondern auch den älteren Berater, den älteren Freund verehren. Unsere eigenen Interessen schützte er jederzeit auf das Peinlichste. Als ich vor nunmehr sieben Jahren bei *Pfitzer* als Assistent eintrat, da war es mit das erste, daß er mir sagte, er ließe uns ausgiebig Zeit zum eigenen Arbeiten, „denn Sie wollen doch auch weiterkommen". Nur dürfe die eigene wissenschaftliche Tätigkeit sich nicht so sehr in den Vordergrund stellen, daß die Interessen des Instituts oder der Praktikanten dadurch verletzt würden. Was wir

[1]) Der Gang des Praktikums war ungefähr derselbe, den auch *Möbius* in seinem „Botanisch-mikroskopischen Praktikum für Anfänger" wählt. (Berlin 1903 Verlag von Borntträger.)

Digitized by Google

ihm an wissenschaftlicher Anregung verdanken, darauf bin ich schon vorher eingegangen.[1]) —

Sehr viel Aufmerksamkeit widmete *Pfitzer* seinem botanischen Garten; was davon 1872 vorhanden war, befand sich in einem unglaublich vernachlässigten Zustande und bestand, wie der Verstorbene in seiner Hofmeisterbiographie sagt, im wesentlichen in einer Kiesgrube, die zweimal schräg abfiel. 1875 wurde es dem neuen Ordinarius dann erst von der Großh. Regierung ermöglicht, einen den modernen Anforderungen entsprechenden Garten anzulegen. In der kleinen Abhandlung, die *Pfitzer* im Jahre 1880 über seine Schöpfung herausgab, finden wir eine gute Übersicht über den Plan des Ganzen: Wir sehen unterschieden eine kleine, nur zur Orientierung für die Studierenden bestimmte, und eine große, den Hauptteil des Gartens einnehmende Systemübersicht, außerdem eine pflanzengeographische Abteilung, Anlagen für ein Alpinum und für Schattenpflanzen, mehrere Warm- und Kaltwasserbassins und endlich die Gewächshäuser. Bei diesen war je ein größerer Raum für kalt- und warmtemperierte Pflanzen zum Besuch des größeren Publikums hergestellt; die eigentlichen „Schätze" waren aber in den kleinen Häusern untergebracht, und hier ließ er vor allem seine Lieblingspflanzen, seine Orchideen kultivieren. Mit der Zeit hatte er davon eine so schöne Sammlung zusammengebracht — 800 verschiedene Spezies in 1200 Exemplaren —, daß in Europa eigentlich nur noch Kew deren mehr besitzt und der Heidelberger Garten als ebenbürtig mit dem Berliner und selbst mit den von alters her hochberühmten Orchideenzüchtereien in Herrenhausen-Hannover und dem Fürstl. Liechtenstein'schen Besitztum in Eisgrub (Mähren) genannt wird. Hier unter seinen Orchideen weilte *Pfitzer* lange und gern. Er kannte jedes ein-

[1] Erst seit W.-S. 74/75 arbeitete Pf. mit einem Assistenten zusammen, zu dem dann seit S.-S. 96 noch ein zweiter trat. Ich will hier nicht alle aufzählen, die während der langen Zeit von Pf.'s Ordinariat in Heidelberg assistierten. Nur fünf blieben längere Zeit, nämlich *Hugo Fischer* (jetzt Abteilungsvorsteher für Bakteriologie an der agrikulturchemischen Versuchsstation in Berlin) 6 Semester (S.-S. 95 bis W.-S. 97/98), *F. Noll* (jetzt etatsmäß. Prof. der Botanik an der landwirtschaftl. Akad. Poppelsdorf-Bonn u. a. o. Prof. an der Universität Bonn) 9 Semester (W.-S. 82/83 bis S.-S. 86 und S.-S. 87), *M. Möbius* (jetzt Direktor des botanischen Gartens in Frankfurt a. M.), 10 Semester (W.-S. 86/87, W.-S. 87/88 bis 90/91, u. W.-S. 92/93 bis S.-S. 93). Bei weitem am längsten sind wir gegenwärtigen Assistenten, nämlich Prof. *Glück* schon 20 und der Redner 14 Semester im hiesigen botanischen Institut tätig.

Digitized by Google

zelne Exemplar und interessierte sich für jedes. Wie oft wartete er mit Spannung auf die Blütenöffnung einer besonders interessanten Spezies! Noch wenige Tage vor seinem Tode war ich Zeuge von der Freude, die ihn über das Aufblühen einer seltenen Coelogyneart erfüllte, die er für seine Monographie brauchte und die bisher kaum in den großen Herbarien zu erlangen gewesen war. Wieviel Freuden er namentlich des Sonntag vormittags, wenn es im Institut nichts zu tun gab, hier erlebte, das kann nur der ermessen, der ihn dort gesehen hat, wenn er, ordentlich mit Stolz, dem Besucher die eine oder die andere Seltenheit zeigte und auf ihre theoretische Bedeutung für die Morphologie oder Systematik aufmerksam machte. Als treue Mitarbeiter in der Pflege dieser seltenen und äußerst subtil zu behandelnden Pflanzen standen ihm bis 1885 Garteninspektor *Lang* und seitdem Garteninspektor *Massias* zur Seite; namentlich dem letzteren hatte er den Aufschwung seiner Orchideenkulturen zu verdanken.

Einmal hat *Pfitzer* auch den sehr dankenswerten Versuch unternommen, in der „Gartenwelt" eine Reform der Kulturmethoden unserer Orchideen anzuregen. Er wies auf Grund von pflanzengeographischen und anatomischen Gesichtspunkten nach, daß die meisten Orchideen zu feucht und zu dunkel gehalten werden und infolgedessen die Sterblichkeit eine viel zu große sei. Auf die Zeit der reinen Empirie müßte allmählich die Zeit einer wissenschaftlich begründeten Kultur folgen. Ausdrücklich betont der Herausgeber dieser Zeitschrift in der letzten Nummer, daß *Pfitzers* Artikel noch heute als Wegweiser für jeden Orchideenzüchter gelten kann und das beste ist, „was überhaupt jemals über dies wichtige Thema geschrieben wurde".

Außer dem botanischen Garten wendete *Pfitzer* seine Fürsorge auch den Anpflanzungen im Schloßgarten zu, deren „Respizient" er bereits von 1872 an war. Vor allem in den letzten Jahren hat er hier alle möglichen immergrünen Sträucher aussetzen lassen, um deren Winterhärte zu erproben und in den Mitteilungen der Deutschen dendrologischen Gesellschaft dann regelmäßig über seine Erfahrungen Bericht erstattet. Alle diese schönen immergrünen Pflanzen aus dem Mediterran- oder Kapgebiete, von den Höhen des Himalaya oder denen der südamerikanischen Anden, alle seine Camellia- und Berberisspezies, die herrlichen Coniferen Kaliforniens wie das winzige Pflänzchen des echten Thees, das bei uns nur kümmerlich vegetiert, sie lagen

Digitized by Google

ihm nicht minder am Herzen wie seine Orchideen. So entsinne ich mich, wie erfreut er mich einmal auf eine neuseeländische Veronica aufmerksam machte, die er an allen möglichen Stellen zu kultivieren versucht hatte und die immer wieder einging, bis sie endlich durch Zufall an eine Stelle ausgesetzt wurde, die den gerade nötigen Wassergehalt des Bodens aufwies und die nun zu einem stattlichen Strauch herangewachsen war.

In der letzten Zeit erweckten besonders auch die Bambuseen sein Interesse. In zwei kleineren Abhandlungen hat er sich mit diesen schönen und dekorativen Gräsern befaßt, und er beabsichtigte, eine erschöpfende systematische Bearbeitung der ganzen Gruppe zu geben. Nur wenige Blätter sind davon bis jetzt in seinem Nachlaß aufgefunden![1])

Die Aufmerksamkeit, die *Pfitzer* diesen mehr gärtnerischen und dendrologischen Fragen schenkte, bewies er auch durch sein Verhältnis zum „Gartenbauverein" in Heidelberg, in dem er manchen Vortrag gehalten hat und dessen Präsident er seit 1890 war. Ebenso hatte ihn die „Deutsche dendrologische Gesellschaft" zu ihrem Vizepräsidenten erwählt, und äußerst regelmäßig besuchte er die Jahresversammlungen dieser Vereinigung.

Damit wären wir dann bei den Ehrungen angelangt, die dem Verstorbenen von allen Seiten in reichem Maße zu teil geworden sind. Bei seinem bescheidenen Wesen hat *Pfitzer* selbst sicher nicht allzuviel Wert auf sie gelegt, aber ich darf sie an dieser Stelle doch nicht übergehen.

Im Jahre seines Prorektorats, 1889, ernannte ihn die Großh. Regierung zum Hofrat, fünf Jahre später zum Geh. Hofrat. Den Zähringer Löwenorden erhielt er gleichfalls während seiner langen Tätigkeit als Ordinarius, zuletzt noch, am 11. April 1902, dessen Ritterkreuz I. Klasse mit Eichenlaub. Außerdem war ihm von der Kaiserl. russischen Regierung der St. Annenorden verliehen worden.

Daß wissenschaftliche Ehrenbezeugungen *Pfitzer* nicht gefehlt haben, ist selbstverständlich, vor allem erwähne ich da, daß ihn die Kgl. preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin zu

[1]) Sie werden nach gütiger Mitteilung des Grafen *F. v. Schwerin* in dem nächsten von der „D. dendrol. Gesellsch." herausgegebenen Hefte publiziert werden.

Digitized by Google

ihrem korrespondierenden Mitgliede ernannte (19. Januar 1899); weiterhin war er zum Mitgliede der k. k. zool.-bot. Gesellschaft zu Wien (15. Mai 1871), zum „corresponding fellow of the Botanic. Society of Edinburgh" (10. Januar 1873), zum Mitglied der K. Leop. Carol. Deutschen Akademie der Naturforscher (22. Januar 1880) und zum „Membre associé de la société royale de Botanique de Belgique" (20. Juli 1904) gewählt. Er war ferner noch 1. Vizepräsident der „Freien Vereinigung der Systematiker und Pflanzengeographen" von deren Gründung 1903 bis zu seinem Tode.

Und zum Schluß sei hier noch besonders betont, wie nahe er unserer Gesellschaft, dem Naturhistorisch-Medizinischen Verein zu Heidelberg, verknüpft war. Lange Jahre hindurch, von November 1885—1892 und dann wieder von November 1899—1900, war er dessen Präsident. Manche Repräsentationspflicht hat er als solcher zu übernehmen gehabt, unter anderen bei der 500. Jubelfeier der Universität im Jahre 1886 und auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Heidelberg 1889. Doch sein Hauptverdienst liegt in der umsichtigen Leitung des Vereins in den Zeiten des Alltags, in der großen Mühe, die er sich stets gab, für die Monatssitzungen geeignete Redner zu gewinnen, in der Bereitwilligkeit, mit der er selbst jederzeit mit Vorträgen oder Demonstrationen einsprang, wenn es an solchen mangelte. —

Auch sonst war *Pfitzer* gern mit seinen Fachgenossen zusammen, man sah ihn daher häufig auf Kongressen, an die sich dann für ihn mehr oder weniger ausgedehnte Reisen innerhalb Europas anschlossen. Zwischen Gibraltar und Moskau dürfte es nicht viel botanische Gärten und Museen gegeben haben, die dem Verstorbenen unbekannt geblieben sind. Sein noch im Alter sehnlicher Wunsch, einmal in die Tropen zu reisen, ist ihm nicht mehr erfüllt worden. Aber er ließ sich auch genügen an der von der unseren so abweichenden und interessanten Flora der Mittelmeerländer. Gern verglich er mit dieser die botanischen Anpflanzungen auf der Insel Wight, die ihn immer wieder anzog und auf der er noch im letzten Sommer weilte. Nur Skandinavien kannte er noch nicht. Im nächsten Jahre sollte es nach Kopenhagen und Lund gehen, ja noch am Tage vor seinem Tode sprach er von einem eventuellen Abstecher nach dem „Venedig des Nordens", nach Stockholm. — Es hat anders kommen sollen!

Nicht vergessen darf ich hier die in den letzten Jahren regel-

Digitized by Google

mäßig vorgenommenen Osterreisen nach den großen Museen des Auslands, nach Kew, Brüssel, Leiden und Paris, in denen er die notwendigen Vorstudien für seine Orchideenmonographien machte. Auf diese anregende Zeit freute er sich schon lange zuvor, soviel Arbeit sie ihm auch bescherte.

Aber seine liebsten Reisen waren wohl die, welche er mit seiner Familie nach den Anstrengungen und Mühen des Semesters, im August und September, meist ins Berner Oberland oder in eins der Nordseebäder unternahm. Hier konnte er sich, frei von den Pflichten seines Berufes, so ganz als Mensch geben.

Pfitzer war eine sehr glücklich veranlagte, sonnige Natur. Er lebte gerne. Und jeder, der sein inniges und glückliches Familienleben kennen lernen durfte, wird begreifen, daß er von hier aus immer wieder die Freude am Leben sich neu schöpfte, auch wenn die Verdrießlichkeiten des Tages, die ja nie ausbleiben können, ihm den Humor zu verkümmern suchten. Er war gern überall Mensch unter Menschen. Standesdünkel kannte er nicht, jede Pose war ihm fremd und besonders ausgeprägt war sein Gerechtigkeitsgefühl. Er ironisierte sich zuweilen selbst deswegen. So ist mir eine kleine Episode im Gedächtnis geblieben, die sich abgespielt hatte, nachdem von *Sachs* die bekannte „Geschichte der Botanik" herausgegeben war. Eine nicht geringe Zahl von Fachgenossen des Autors glaubte sich nämlich bei Aufführung ihrer „Verdienste" nicht genügend gefeiert und sandte deswegen mehr oder minder energische Briefe an den Verfasser. (U. a. begann ein recht angesehener Botaniker zwölf aufeinanderfolgende Sätze mit den Worten: „Ich habe gezeigt, daß . . .".) Auch von *Pfitzer* erhielt *Sachs* ein Schreiben, aber, wie dieser später amüsiert erzählte, ist es mit das einzige geblieben, in dem die Interessen — eines andern verteidigt wurden, nämlich die des längst verstorbenen *Meyen*, den *Pfitzer* ungerecht beurteilt glaubte.

Wieviel durch sein Hinscheiden denen entrissen ist, die ihm durch die Bande der Familie und Verwandtschaft nahe standen, das zu erörtern gehört nicht hierher. Was wir, seine Schüler und speziell wir Assistenten, an ihm verlieren, habe ich schon vorhin anzudeuten versucht. Nicht nur in den Fragen der Wissenschaft, sondern auch in unseren rein persönlichen Angelegenheiten half er uns mit Rat und Tat in seiner ruhigen, gemütvollen und im Verkehr so ungemein wohltuend berührenden Art und Weise. Noch immer gibt es Augenblicke, namentlich wenn ich am Abende

Digitized by Google

allein im Institute sitze, in denen ich vermeine, der Verstorbene müßte wie früher in mein Zimmer treten und anfangen, dies oder jenes mit mir zu erörtern, seine Ansicht über eine neue Abhandlung aussprechen oder sich ein Präparat von mir zeigen lassen, und der Gedanke erscheint mir dann unfaßbar, daß ich nie wieder seine Stimme hören soll. Aber gerade in solchen Momenten sagt man sich auch, daß es etwas gibt, was die Person überdauert und was uns *Pfitzer* nie vergessen lassen wird, die Erinnerung. Und in ihr wird er für uns und alle, die ihm sonst nahe standen, fortleben, als Forscher, als Lehrer und als Mensch.

Digitized by Google

Publikationen Pfitzers.

1867. 1. Über die Schutzscheide der deutschen Equisetaceen. Dissertation Königsberg. 32 pp.

1868. 2. Über die Schutzscheide der deutschen Equisetaceen. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 6. p. 297—362, Taf. 18—20.

1869. 3. Über die mehrfache Epidermis und das Hypoderma, Sitz.-Ber. niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde Bonn, p. 12—14; abgedruckt Bot. Ztg. Bd. 27. sp. 526—528.

4. Über Bau und Zellteilung der Diatomaceen. Sitz-Ber. ibid. p. 86—89; abgedr. Bot. Ztg. Bd. 27. sp. 774—776.

5. Über Pfropfblendlinge einer Rose. Sitz.-Ber. ibid. p. 104—107; abgedr. Bot. Ztg. Bd. 27. sp. 839—843.

6. Über einen Kirschbaumzweig mit reifen Kirschen und Blüten. Sitz.-Ber. ibid. p. 107; abgedr. Bot. Ztg. Bd. 27. sp. 843.

7. Über Spaltöffnungen bei den Gramineen und Restionaceen. Sitz.-Ber. ibid. p. 213—214.

8. Über die Samen von Hohenbergia strobilacea. Sitz.-Ber. ibid. p. 221

9. Über zwei parasitische Pilze auf Diatomaceen. Sitz.-Ber. ibid. p. 221.

1870. 10. Über parasitische Pilze auf Diatomaceen. Sitz.-Ber. ibid. p. 62.

11. Über die Naviculeen. Sitz.-Ber. ibid. p. 214—215.

12. Beiträge zur Kenntnis der Hautgewebe der Pflanzen I—II. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 7. p. 532—587. Taf. 36—37.

I. Über die Spaltöffnungen der Gräser.

II. Über das Hautgewebe einiger Restionaceen.

1871. 13. III. Über die mehrschichtige Epidermis und das Hypoderma. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 8. p. 16—74. Taf. 6.

14. Untersuchungen über Bau und Entwicklung der Bacillariaceen (Diatomaceen). Bonn. Bot. Abhandl. aus d. Geb. d. Morphologie u. Physiologie, herausgeg. v. Haustein, Bd. I, Heft 2. 189 pp. 6 Taf.

15. Über die Entwicklung des Coniferenembryos. Sitz.-Ber. niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde. p. 119—121; abgedr. Bot. Ztg. Bd. 29. sp. 893—895.

1872. 16. Über Einlagerung krystallisierten Kalkoxalats in die Zellwand. Sitz-Ber. ibid. p. 18.

17. Über die Einlagerung von Kalkoxalat-Krystallen in die pflanzliche Zellhaut. Flora. Bd. 55, p. 97—102, 113—120, 129—136. Tafel 3.

18. Über einen neuen Algenparasiten. Sitz.-Ber. niederrh. Ges. f. Natur- und Heilkunde. p. 149—150.

19. Ancylistes Closterii, ein Algenparasit aus der Ordnung der Phycomyceten. Monatsber. d. kgl. Akad. d. Wiss. Berlin. p. 379—398. 1 Taf.

1873. 20. Über die Geschwindigkeit der Wasserbewegung im Stamme dicotyler Holzpflanzen. Tagebl. 46. Vers. D. Naturf. u. Ärzte Wiesbaden, p. 134.

Digitized by Google

1875/76. 21. Über die Geschwindigkeit der Wasserbewegung in der Pflanze. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 1. p. 173—176. 1875, Bot. Ztg. Bd. 34. sp. 71—79. 1876 und Fühlings landwirtsch. Zeitung 1876 p. 38.

1877. 22. Über die Geschwindigkeit der Wasserströmung in der Pflanze. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 11. p. 177—217.

23. Bemerkungen über die Wasseraufnahme abgeschnittener Pflanzenteile. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 1. p. 503—508.

24. Beobachtungen über Bau und Entwicklung epiphytischer Orchideen.

1. Über das Öffnen und sonstige Bewegungserscheinungen einiger Orchideenblüten. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 1. p. 493—502.

25. 2. Über eigentümliche Faserzellen im Gewebe von Aerides;

3. Über das Vorkommen von Kieselscheiben. Flora. Bd. 60. p. 241. —248. Taf. 5.

26. Beobachtungen über Bau und Entwicklung der Orchideen.

4. Über die Umdrehung der Orchideenblüten;

5. Zur Embryoentwicklung und Keimung der Orchideen:

6. Über das Aufspringen der Blüten von Stanhopea oculata. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 2. p. 19—32.

27. Zur Embryologie und Keimung der Orchideen. Amtl. Ber. 50. Vers. Deutscher Naturf. u. Ärzte. München. p. 197.

1879. 28. Beobachtungen über Bau und Entwicklung der Orchideen.

7. Zur Kenntnis der Bestäubungseinrichtungen der Orchideen. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 2. p. 220—222.

1880. 29. 8. Übersicht des allgemeinen Aufbaues der Orchideen. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 2. p. 350—364.

30. Über die Morphologie der Orchideen. Vortrag. 52. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte. Baden-Baden 1879. p. 212 (dort nur Titel) in Bot. Ztg. Bd. 38. sp. 139—140.

31. Der botanische Garten der Universität Heidelberg. 50 pp. u. ein Plan d. Gartens. (2. Aufl. 1898. 48 pp. mit 4 Gartenpl. im Text).

1881. 32. Grundzüge einer vergleichenden Morphologie der Orchideen. Heidelberg. Fol. 194 pp. 1 farb. u. 3 schw. Taf., 35 Textfig.

1882. 33. Beobachtungen über Bau und Entwicklung der Orchideen.

9. Über das Wachstum der Kronblätter von Cypripedium caudatum Ldl. Verh. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 3. p. 117—135.

34. Die Bacillariaceen. Schenks Handbuch der Botanik. Bd. 2. p. 403 —445. 15 Textfig. Breslau.

1883. 35. Über ein Härtung und Färbung vereinigendes Verfahren für die Untersuchung des plasmatischen Zellleibes. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 1. p. 44—47.

36. (Zus. mit Möbius). Zur Morphologie und Anatomie der monocotylenähnlichen Eryngien. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 1. p. 133—137.

1884. 37. Beobachtungen über Bau und Entwicklung der Orchideen.

10. Über zwergartige Bolbophyllen mit Assimilationshöhlen im Inneren der Knollen. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 2. p. 472—480. Taf. 13.

Digitized by Google

1885. 38. Über Früchte, Keimung und Jugendzustände einiger Palmen. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 3. p. 32—52. Taf. 6.

1886. 39. Zur Morphologie der Orchideen. Tagebl. 59. Vers. D. Naturf. u. Ärzte. Berlin. p. 129—130.

40. Morphologische Studien über die Orchideenblüte. Heidelberg. Festschrift z. Feier d. 500jähr. Bestehens d. Ruperto-Carola, dargebracht v. d. Naturh.-Med. Ver. Heidelberg. II p. 1—139. 65 Textfig.

1887. 41. Entwurf einer natürlichen Anordnung der Orchideen. Heidelberg. 108 pp.

42. Über Einbettung in eine Mischung von Alkohol und Glycerin. Tagebl. 60. Vers. D. Naturf. u. Ärzte. Wiesbaden. p. 245.

43. Über eine Einbettungsmethode für entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 5. p. LXV—LXVIII.

1888. 44. Untersuchungen über Bau und Entwicklung der Orchideenblüte. I. Tl. Cypripedilinae, Ophrydinae, Neottiinae. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 19. p. 155—177. Taf. 3—4.

45. Robert Caspary. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 6. p. XXVII—XXXI.

1889. 46. Verfahren zur Konservierung von Blüten und anderen zarten Pflanzenteilen. Patent v. 22. August (Zusatzpatente v. 20. Juni und 25. September 1891).

47. Orchidaceae; in Engler und Prantl: Die „natürlichen Pflanzenfamilien" II. Abt. 6. p. 52—220. 192 Textfig.

48. Über die verschiedenen Beziehungen äuserer Kräfte zur Gestaltung der Pflanze. Akad. Rede z. Geburtsfeste d. höchstseligen Großherzogs Karl Friedrich. 22. Novbr. 28 pp.

1894. 49. Übersicht des natürlichen Systems der Pflanzen. Heidelberg. 36 pp. (2. Aufl. 1902. 40 pp.)

50. Beiträge zur Systematik der Orchideen I. Englers bot. Jahrb. Bd. 19. p. 1—42.

1896. 51. (Zus. mit Ad. Meyer). Zur Anatomie der Blüten- und Fruchtstände von Artocarpus integrifolia. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 14. p. 52—53.

1897. 52. Nachtrag zu Orchidaceae in „Natürl. Pflanzenfamil." (enth. Literatur bis 1896.) p. 97—113.

1898. 53. Satyrium carneum. Gartenwelt. Bd. 2. p. 349—350. 2 Textfig.

54. Über die wissenschaftlichen Grundlagen der Kultur tropischer Orchideen. Gartenwelt. Bd. 2. p. 498—501, 511—513, 524—528.

55. Beiträge zur Systematik der Orchideen II. Englers bot. Jahrb. Bd. 25. p. 517—546.

56. Magnolia hypoleuca Sieb. et Zucc. Mitteil. d. D. dendrol. Ges. p. 3—4. und Gartenwelt. Bd. 3. p. 85—86. 2 Textfig.

57. Arpophyllum laxiflorum n. sp. Gartenwelt. Bd. 3. p. 138—140. 1 Textfig.

1898—1904. 58. Immergrüne Laubhölzer im Heidelberger Schloßgarten. Mitteil. d. D. dendrol. Ges. I 1898, p. 4—12; II 1899, p. 95—98; III 1900, p. 41—44; IV 1901, p. 35—39; V 1902, p. 91—93; VI 1904, p. 54—58.

1900. 59. Nachtrag zu Orchidaceae in „Natürl. Pflanzenfamil." (enth. Literatur 1897/98). Ergänz.-Heft I. p. 12—16.

1902. 60. Über die Gattungsunterschiede von Arundinaria Michx., Thamnocalamus Munro und Phyllostachys Sieb. et Zucc. in nicht blühendem Zustande. Mitteil. d. D. dendrol. Ges. p. 94—96.

Digitized by Google

1903. 61. Orchidaceae-Pleonandrae; in Engler: Das Pflanzenreich. Heft 12. 132 pp. 41 Textfig.

62. Wilhelm Hofmeister; in „Heidelberger Professoren aus dem 19. Jahrhundert". Festschrift d. Universität zur Zentenarfeier ihrer Erneuerung durch Karl Friedrich. Bd. 2. p. 265—358.

1905. 63. Über den morphologischen Aufbau der Coelogyninae. Englers bot. Jahrb. Bd. 34. Beibl. p. 55—59. 1 Textfig.

64. Johannes Anton Schmidt. Ber. d. D. bot. Ges. Bd. 23. p. (21)—(24).

65. Die in Deutschland kultivierten winterharten Phyllostachys-Formen. Mitteil. d. D. dendrol. Ges. p. 53—64. 4 Textfig.

1906. 66. Nachtrag zu Orchidaceae in „Natürl. Pflanzenfamil." (enth. Literatur 1899 — 1904). Ergänz.-Heft II. p. 75—92.

67. Der morphologische Aufbau der Orchideen I. Orchis. Bd. 1. p. 9—11 (Fol.). 4 Textfig.

---

68. Referate im Botan. Jahresbericht: Morphologie u. Physiologie der Zelle. 1873—1882.

69. Referate im Botan. Jahresbericht: Bacillariaceae 1873—1905.

Digitized by Google

Über Zellverbindungen.

Vorläufiger Bericht.

II.

Von Prof. **A. Schuberg**, Heidelberg.

Im Anschluß an früher veröffentlichte Beobachtungen über Verbindungen zwischen den Epithel- und Bindegewebszellen in der Haut des erwachsenen Axolotls[1]), erschien es vor allem wünschenswert, die Haut jüngerer Entwicklungsstadien der gleichen Art zu untersuchen: einmal, um festzustellen, ob die Verbindungen primäre und dauernde sind, oder ob sie im Laufe der Entwicklung neu entstehen, andererseits aber, um zu der Frage des Vorhandenseins genetischer Beziehungen zwischen Epidermis und Corium, im Sinne von *Klaatsch*, *Maurer*, *Gegenbaur* und *Krompecher*, Stellung nehmen zu können, da das Bestehen von Verbindungen zwischen Epidermis- und Coriumzellen mehrfach als Beweis hierfür angeführt wurde. An diese Untersuchungen reihten sich solche über die Haut von Salamandra-, Anuren (Bombinator)- und Ichthyophislarven an, da für diese Objekte von *Leydig*, bezw. *Maurer* und *Sarasin*, das Vorkommen von Zellverbindungen berichtet worden war. Die Nachprüfung war um so mehr geboten, als für einen Teil dieser Angaben der Verdacht nicht abzuweisen war, daß die ihnen zugrunde liegenden Tatsachen eine andere Deutung erfahren müßten. Schließlich erschien es zweckmäßig, Beobachtungen an der Haut von Proteus anguinus an dieser Stelle einzufügen, da diese im großen und ganzen den Charakter der Haut der Amphibienlarven bewahrt hat.

Die Entwicklung des Coriums wurde nur, soweit es für die gegenwärtigen Untersuchungen notwendig war, gestreift, da ich darauf ausführlicher zurückkommen werde. Ebenso wurde die naheliegende Frage nach dem Verhalten der zwischen Epithel- und Bindegewebszellen bestehenden Zellverbindungen während

[1]) Verhandl. Nat.-Med. Ver. Heidelberg. N. F. VII. Bd. 1902 und Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. LXXIV. 1903.

Digitized by Google

der Teilung der verbundenen Zellen, worüber mir schon mancherlei Beobachtungen vorliegen, zunächst noch unberücksichtigt gelassen.[1])

I. Die Verbindungen von Epithel- und Bindegewebszellen in der Haut von Amphibienlarven.

1. **Axolotllarven.** — Bei den jüngsten untersuchten Axolotllarven von 7,5, 10,5 und 11 mm Länge breitet sich unter der im allgemeinen zwei-, höchstens dreischichtigen Epidermis die erste Coriumanlage als eine zellenlose, dünne Membran aus, welche von den meisten Autoren als „Basalmembran" bezeichnet wird. Ihr liegt nach innen zu eine Lage sehr stark abgeplatteter Zellen an, deren Ausläufer sich ihr auf weite Strecken als feine Lamellen dicht anschmiegen und sie in nur durch schmale Zwischenräume unterbrochener Schicht nach innen zu bedecken, wie besonders an Dahliapräparaten nachzuweisen ist. Diese Zellen, das sogenannte „Coriumepithel", sind die Bildner der Coriumanlage, deren Ursprung auf die Epidermis zurückzuführen nicht zulässig erscheint.

Auf derartigen frühen Stadien wurden Verbindungen zwischen den basalen Epidermiszellen, welche dem dünnen Corium mit breiter Fläche anliegen, und den unter ihm liegenden Bindegewebszellen (Coriumepithel) niemals wahrgenommen. Vermutlich hängt dies mit der Inanspruchnahme des Coriumepithels für die Bildung des Coriums zusammen, das, nach meiner Meinung, wie alle collagenen Elemente des Bindegewebes, durch Umbildung des Protoplasmas der Bindegewebszellen gebildet wird, und zwar nicht aus intracellulären Fibrillen (im Sinne *Flemmings*), sondern, je nach dem Orte der Entstehung, aus membranartigen oder zweigartigen Zellenteilen, deren fibrillärer Zerfall, schon während der Entstehung selbst, durch bestimmte, im wachsenden Organismus vorhandene Zug- und Druckwirkungen mechanisch bedingt wird.[2])

Bei den nächst ältesten zur Untersuchung gelangten Axolotllarven von 50 mm Länge ist das Corium ebenfalls noch eine einheitliche und gleichartige Schicht; nur ist sie erheblich

[1]) Die ausführliche Mitteilung wird, mit 4 Tafeln, in der Zeitschrift für wissenschaftl. Zoologie unter dem Titel: „Untersuchungen über Zellverbindungen. II. Teil" erscheinen.

[2]) Den Beweis hierfür werde ich an anderer Stelle zu erbringen versuchen.

Digitized by Google

dicker geworden und läßt eine deutliche Schichtung erkennen, welche durch die Übereinanderlagerung in gekreuzter Richtung verlaufender Bündel zustande kommt und von aufsteigenden Bündeln durchsetzt wird. Die dem Corium innen anliegenden Bindegewebszellen, das Coriumepithel, schließen sich oft ziemlich dicht aneinander, wölben sich mitunter ziemlich stark in das Unterhautbindegewebe hinein vor und liegen stellenweise in Gruppen zusammen, in der gleichen Art, wie die unter der inneren Coriumlage größerer Axolotl vorkommenden Zellgruppen, welche ich früher als „subcutane Zellennester" bezeichnet habe. Ganze Zellen, mit Kern, sind im Corium noch nicht eingeschlossen, wohl aber zahlreiche, von den Zellen des Coriumepithels entspringende Ausläufer, welche entweder direkt und unverzweigt zur Epidermis aufsteigen, oder unter Abgabe von horizontal, das heißt parallel zur Hautoberfläche ziehenden Ausläufern, welche dann ihrerseits ebenfalls zur Epidermis aufsteigende Fortsätze abzweigen. Diese aufsteigenden Ausläufer der Bindegewebszellen verbinden sich mit den dreieckig zugespitzten, in das Corium sich einsenkenden Fortsätzen der basalen Epidermiszellen, genau in der gleichen Weise, wie ich es früher für das einheitliche, nicht in drei Lagen differenzierte Corium der Flossensäume von erwachsenen Axolotln beschrieben habe. Es ergibt sich also das wichtige Resultat, daß die Verbindungen zwischen Epithel- und Bindegewebszellen der Haut, welche bei ganz jungen Larven fehlen, bei der 50 mm langen Larve mit einheitlichem, noch nicht differenziertem Corium vorhanden sind.

Das Corium von Axolotllarven von 56 mm Länge zeigt sich insofern weiter entwickelt, als es außer den Zellenausläufern auch ganze Bindegewebszellen einschließt. Daß diese Zellen von innenher, das heißt aus dem Coriumepithel einwandern, kann mit Bestimmtheit gesagt werden, da zahlreiche, sich aneinanderschließende Stadien der Einwanderung beobachtet wurden. Die ganz in das Corium eingeschlossenen Zellen findet man nun vor allem ziemlich dicht unter der Epidermis, in einer fast zusammenhängenden Lage angeordnet, so daß durch sie und ihre Ausläufer eine besondere Partie des Coriums, die spätere „Außenlage", abgetrennt wird. Zwischen diese und die größere Hauptmasse des Coriums, welche zur Innenlage wird, schiebt sich bei der weiteren Entwicklung die mittlere Coriumlage ein. Während nun überall da, wo die Abgrenzung der Außenlage noch nicht so deutlich

Digitized by Google

ist, Verbindungen zwischen den im Corium sich ausbreitenden Ausläufern der Bindegewebszellen und den typischen spitzen Fortsätzen der basalen Epidermiszellen vorhanden sind, fehlen sie an jenen Stellen, wo die Abgrenzung weiter fortgeschritten oder vollendet ist. Mit ihnen sind die spitz in das Corium sich einsenkenden Fortsätze der Epidermiszellen flacher geworden oder ganz verschwunden. Die Zellverbindungen müssen also wieder zurückgebildet worden sein.

Die an noch größeren Axolotllarven angetroffenen Verhältnisse gleichen in den wesentlichen Punkten völlig den früheren Befunden an erwachsenen Axolotln, so daß eine genauere Darstellung unterbleiben kann; die Unterschiede beziehen sich vor allem nur auf die Dicke des Coriums und seiner Schichten.

2. **Salamanderlarven.** — Die Untersuchungen an Larven von Salamandra maculosa stimmen mit den Beobachtungen an Axolotllarven vollständig überein. Das bei neugeborenen Larven noch einheitliche Corium wird in drei Lagen differenziert, entsprechend der Entwicklung der Hautdrüsen, welche in die mittlere Lage zu liegen kommen; nur die zwei Reihen großer, dorsaler Drüsen, welche, wie *Maurer* zeigte, zuerst auftreten, durchbrechen die Coriumanlage. Bei Larven von 34 bis 36 mm Länge enthält das Corium im allgemeinen noch keine ganzen Zellen und zeigt demgemäß so ziemlich die gleichen Verhältnisse wie die Axolotllarven von 50 mm. Die aus dem Coriumepithel in das Corium senkrecht aufsteigenden Ausläufer und ihre Verbindungen mit den Epithelzellen sind genau in der gleichen Weise wie beim Axolotl entwickelt. Wie dort, ist die erste Entstehung der Außenlage durch eine besondere Anordnung der im Corium eingelagerten Zellen und Zellenausläufer angedeutet, womit eine Rückbildung der Verbindungen zwischen Epithel- und Bindegewebszellen Hand in Hand geht. Bei älteren, vor der Metamorphose stehenden Larven von 44 mm zeigt das Corium die gleiche Entwicklung wie bei erwachsenen Axolotln. Zellverbindungen der Epidermis durch die sehr dünne Außenlage hindurch sind hier nicht mehr vorhanden. Der Nachweis der Verbindungen zwischen Epidermis- und Bindegewebszellen bei jüngeren Larven bestätigt im wesentlichen die Richtigkeit einer älteren Beobachtung *Leydigs* am gleichen Objekt.

3. **Unkenlarven.** — Das Corium der Larven von Anuren und das Auftreten von Verbindungen zwischen Zellen der Epi-

Digitized by Google

dermis und des Coriums, sowie des „Coriumepithels" entspricht, wie Untersuchungen an Larven von Bombinator pachypus Bonap. zeigen, durchaus den entsprechenden Stadien des Axolotls und Salamanders. Für die Larven von Fröschen hatte nun zwar schon *Maurer* ebenfalls das Bestehen von Verbindungen zwischen Epidermis- und Coriumzellen berichtet. Seine Angaben beruhen jedoch, wenigstens bei älteren Larven, auf einer nicht zutreffenden Beurteilung der die mittlere Coriumlage senkrecht durchsetzenden Bindegewebsbündel, welche er für basale Fortsätze der Epidermiszellen hielt. Durch das färberische Verhalten der in Frage kommenden Teile bei Anwendung geeigneter Methoden läßt sich dies mit Bestimmtheit nachweisen; doch muß für die Einzelheiten auf die ausführlichere Arbeit verwiesen werden.

4. **Larven von Ichthyophis glutinosus** (L.). — Eine ähnliche Grundlage wie die Angaben *Maurers* für Froschlarven haben die Angaben von *F.* und *P. Sarasin* über das Vorkommen von Zellverbindungen in der Haut von Ichthyophislarven. Auch hier handelt es sich nicht um basale Fortsätze von Epidermiszellen, sondern ebenfalls um senkrecht durch die mittlere Coriumlage aufsteigende Bindegewebsbündel. Die äußere Coriumlage ist hier in ähnlicher Weise geschichtet wie die innere. Ob Zellverbindungen zwischen Epidermis und Corium vorkommen, war nicht zu ermitteln, da sich das einzige zur Untersuchung verfügbare Exemplar als für die Dahliafärbung nicht brauchbar erwies.

Die Untersuchungen an Axolotllarven zeigen, daß die Verbindungen zwischen Epidermis- und Bindegewebszellen, welche bei ganz jungen Larven fehlen, neu gebildet werden müssen, sobald das Corium eine gewisse Dicke erreicht hat, und daß sie daher keine primären, stets auf der Grundlage schon bestehender Verbindungen sich entwickelnde Intercellularstrukturen zu sein brauchen. Eine derartige Neubildung der Zellverbindungen ist durchaus verständlich. Denn da man aus verschiedenen Umständen, so z. B. aus der Teilungsfähigkeit, schließen darf, daß die Epidermiszellen nicht starr, sondern zähflüssig plastisch sein müssen, und da auch die Bindegewebszellen des Coriums zweifellos die Fähigkeit besitzen, Fort-

Digitized by Google

sätze von gleicher Natur zu bilden, wie schon allein aus dem Eindringen solcher Fortsätze und ganzer Zellen in das wachsende Corium mit Sicherheit gefolgert werden kann, so ist es nicht unverständlich, daß einander begegnende Fortsätze von beiderlei Zellen zu einem kontinuierlichen Verbindungsfaden zusammenfließen können.

Andererseits zeigen die Erfahrungen an Axolotl-, Salamander- und Unkenlarven, daß, gegebenen Falles, die Zellverbindungen wieder zurückgebildet werden, sobald die neu abgetrennte Außenlage des Coriums unter einer gewissen Dicke zurückbleibt. Und da sie beim erwachsenen Axolotl bei größerer Dicke der Außenlage wieder vorhanden sein können, so muß man annehmen, daß sie abermals aufs neue gebildet werden müssen.

Es zeigt sich also, um das Ergebnis zusammenzufassen, daß bei den Amphibienlarven Zellverbindungen zwischen Epithel und Bindegewebe an der gleichen Stelle der Haut, je nach den Entwicklungsstadien fehlen oder vorhanden sein, neu entstehen oder zurückgebildet werden können. —

Von *Maurer*, dem sich *Krompecher* anschloß, ist das Bestehen von Verbindungen zwischen Epidermis- und Coriumzellen als Beweis dafür angesehen worden, daß Zellen der Epidermis in das Corium einwandern und sich an dessen Aufbau beteiligen sollen, eine Ansicht, die, zum Teil auf Grund anderer Beobachtungen, auch von anderer Seite zu begründen versucht wird.

Bei den Angaben *Maurers* sind jene Tatsachen, welche er als einen Beweis für den epidermoidalen Ursprung der das Corium der Anuren senkrecht durchsetzenden glatten Muskelzellen ansieht und die hier nicht in Betracht kommen, von den Beobachtungen über Zellverbindungen wohl auseinanderzuhalten. Da es sich nun bei diesen letzteren nach meiner Auffassung gar nicht um solche handelt, sondern um Bindegewebsbündel, so fällt dieser Beweis für die Annahme einer Einwanderung von Epidermiszellen in das Corium weg. Zellen jedoch, welche „noch im Verband mit dem Epithel, aber mit dem größten Teil ihres Zellkörpers aus der Epidermis herausgerückt, zwischen ihr und dem Corium liegen" sollen, habe ich nirgends gefunden; übrigens gibt auch *Maurer* in seinen Abbildungen keinerlei Belege für solche Vorkommnisse. Da schließlich die von mir selbst beobachteten Zellverbindungen stets ganz feine Fäden sind, so

Digitized by Google

sind keinerlei Tatsachen vorhanden, welche im Sinne einer Einwanderung von Zellen der Epidermis ins Corium gedeutet werden könnten.

Zu noch weiter gehenden Schlüssen als *Maurer* hat *Krompecher* das Bestehen von Zellverbindungen zu verwenden gesucht; er sieht in ihnen nicht nur einen Beweis für eine Einwanderung der Zellen im Sinne *Maurers*, sondern er sucht sie, neben anderen Punkten, als eine Stütze für die von ihm vertretene Anschauung zu verwenden, daß „eine absolute Spezifizität zwischen den Zellen des Organismus" nicht existiere. Außer den Angaben *Maurers*, welche, wie oben erwähnt, anders zu deuten sind, zieht er auch die im I. Teil meiner Untersuchungen über Zellverbindungen niedergelegten Beobachtungen heran. Er erblickt in dem Vorhandensein von Verbindungen zwischen Epidermis- und Coriumzellen die Berechtigung, von einem jener Fälle zu sprechen, welche er als „Übergangsgewebe" bezeichnet. Dem kann ich aber durchaus nicht beistimmen. Denn weder bei meinen früheren, noch bei den gegenwärtigen Untersuchungen bestand je in irgendeinem Falle auch nur der geringste Zweifel, ob eine Zelle der Epidermis oder dem Corium, dem Epithel oder dem Bindegewebe angehört. So wenig als beim Vorhandensein von Intercellularbrücken in irgendeinem anderen Falle von einem „Übergangsgewebe" gesprochen werden kann, weder bei Epithelien noch bei Bindegewebe, so wenig ist es dann berechtigt, wenn die Intercellularbrücken Zellen zweier verschiedener Gewebe miteinander verbinden. Ich kann daher der theoretischen Verwertung meiner Beobachtungen durch *Krompecher* durchaus nicht beipflichten. Da aber die Befunde *Maurers* anders beurteilt werden müssen und da die von *Krompecher* weiterhin angeführten Beobachtungen *Leydigs* zum Teil mit den meinigen identisch sind, so kann keiner der aus der zoologischen Literatur entnommenen Fälle den Anschauungen *Krompechers* zur Stütze dienen.

II. Die Verbindungen von Epithel- und Bindegewebszellen in der Haut von Proteus anguinus Laur.

Die bedeutende Größe der Zellen des Grottenolmes und der völlige oder fast völlige Mangel des Pigments ließen es in erster Linie wünschenswert erscheinen, diese Form auf das Vorkommen von Verbindungen zwischen Epithel- und Bindegewebszellen der

Digitized by Google

Haut zu untersuchen; es kam hinzu, daß frühere Untersuchungen von *Bugnion* über den Bau des Coriums ähnliche Verhältnisse, wie sie beim Axolotl gefunden worden waren, erwarten ließen.

Das Corium des Olmes besteht aus drei Lagen, deren äußere und innere sich, wie beim Axolotl, an gewissen Körperstellen vereinigen, während die mittlere, entsprechend dem allmählichen Fehlen der großen Hautdrüsen, an diesen Stellen fehlt: Das Unterhautbindegewebe ist sehr reich an Fettzellen, welche auch fast die ganze zentrale Partie der Flossensäume erfüllen, sodaß nur einzelne quere Bindegewebsbalken bestehen bleiben. In letzteren, wie im Unterhautbindegewebe selbst, besonders an dessen Grenze gegen die innere Coriumlage, finden sich zahlreiche elastische Fasern.

Die innere Coriumlage stimmt mit jener des Axolotls ziemlich überein. Für die mittlere Lage gilt im wesentlichen das gleiche; von Unterschieden sei hier nur auf die reichlichere Entwicklung der gallertigen Grundsubstanz des Bindegewebes hingewiesen. Dagegen ist die äußere Lage des Coriums insofern anders beschaffen, als sie, wie bei der Ichthyophislarve (siehe oben), mehrschichtig ist, also den gleichen Bau zeigt wie die Innenlage; doch ist die Zahl der Schichten geringer als in letzterer. Schon dadurch, wie durch die Einlagerung von Zellen und das Eindringen von elastischen Fasern und Blutgefäßen in sie, wird aufs neue bewiesen, daß sie, wie die entsprechende Lage des Axolotls und anderer Amphibienlarven, eine Lage des Coriums darstellt, und keine „Basalmembran", als welche sie bei den letztgenannten Objekten öfter bezeichnet wurde.

Von besonderem Interesse für die vorliegenden Untersuchungen ist die Tatsache, daß elastische Fasern in die Außenlage eindringen, und zwar vor allem senkrecht zur Epidermis aufsteigende Fasern; denn hierdurch wird die Frage des Bestehens der Verbindungen zwischen Epidermis- und Coriumzellen kompliziert und technisch erschwert. Färbt man nämlich zum gleichzeitigen Nachweis von Zellausläufern und elastischen Fasern erst mit der *Unna*schen Orceinmethode und dann mit meiner Dahliafärbung, so erfährt die Orceinfärbung der elastischen Fasern durch das Dahlia eine Verstärkung, welche die Unterscheidung von feinsten elastischen Fasern und Zellenausläufern, allein auf Grund der Färbung, erschwert oder fast unmöglich macht. Indessen gewährt das sonstige Aussehen, wie der Zu-

Digitized by Google

sammenhang mit anderen Gewebselementen, Anhaltspunkte für die richtige Beurteilung und ferner gewinnt man solche in genügender Weise aus dem Studium von Präparaten, welche entweder nur die elastischen Fasern (durch Orcein allein) oder nur oder fast ausschließlich die Zellausläufer (durch Dahlia und andere Farbstoffe allein) gefärbt zeigten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß auch beim Grottenolm die basalen Zellen der Epidermis durch zahlreiche feine Ausläufer mit den Bindegewebszellen des Coriums verbunden sind, daß aber außerdem manche elastische Fasern bis nahe an die Epidermis herantreten. In einzelnen Fällen ist allerdings die Möglichkeit, daß elastische Fasern an die Epidermiszellen sich ansetzen, auf Grund des mikroskopischen Bildes nicht ganz auszuschließen. Man findet nun aber sehr häufig, daß die aufsteigenden elastischen Fasern, welche zumeist aufsteigende collagene Bündel begleiten, wie diese bogenförmig um die meist ziemlich großen basalen dreieckigen Fortsätze der Epidermiszellen herum ausstrahlen, um sich dann ihrer Basalfläche parallel anzuschmiegen. Es ist nun nicht unmöglich, daß es sich bei den scheinbar an die Epidermis herantretenden Fasern um solche ausweichende, aber die Schnittebene senkrecht durchkreuzende und daher abgeschnittene Fasern handelt. Wie dem aber auch sei, die weitaus überwiegende Mehrzahl der basalen Fortsätze der Epidermiszellen steht mit den Ausläufern der Bindegewebszellen des Coriums genau in der gleichen Weise in Verbindung, wie beim Axolotl. Da aber die äußere Coriumlage an der ganzen Hautoberfläche des Rumpfes und Schwanzes mehrschichtig ist und zahlreiche Zellen und Zellenausläufer enthält, und da diese sich in dem einheitlichen Corium des Schwanzes geradeso wie beim Axolotl verhalten, so findet man bei Proteus die Verbindungen an der ganzen Oberfläche des Körpers; während sie beim Axolotl und den Amphibienlarven stets da, wo die Außenlage eine gewisse Dicke nicht erreichte, fehlen.

Bemerkenswert ist schließlich, daß die Zellverbindungen bei Proteus, trotz der bedeutenden Größe der Zellen, nicht wesentlich stärker erscheinen, als beim erwachsenen Axolotl. In beiden Fällen hat es den Anschein, als ob die feinsten Verbindungen strukturlose, keine Waben räume einschließende, allein aus Spongioplasma bestehende Fädchen darstellten.

Digitized by Google

Der Arsen-Gehalt der „Maxquelle" in Bad Dürkheim a. d. Haardt.

Von

E. Ebler, Heidelberg.

Bad Dürkheim an der Haardt besitzt acht chlornatriumhaltige Quellen[1]), von denen die Maxquelle wegen ihrer Ergiebigkeit von 70 Litern Quellwasser in der Minute[2]) und wegen ihres hohen Gehaltes von 16,7 ‰ an festen Bestandteilen besonderes Interesse verdient. — Das Wasser der Quelle hat ein spezifisches Gewicht von 1,0135 bei 15° C., bezogen auf Wasser von 4°, und eine konstante Temperatur von 19,5° C., während Dürkheim selbst eine mittlere Jahrestemperatur von 11,8° C. hat[3]), so daß man die Maxquelle geologisch als eine Therme bezeichnen kann. Das Wasser setzt beim längeren Stehen an der Luft große Mengen eines schwefelgelb gefärbten, schwammigen Sedimentes ab; außerdem entwickelt die Quelle — mit dem Luftdruck etwas schwankend — in einer Minute durchschnittlich 500 ccm Quellgas, das im wesentlichen aus Kohlendioxyd besteht. Ihr Wasser wird zu Badezwecken und für den Gradier- und Eindampfbetrieb zur Herstellung des Dürkheimer Salzes und der Dürkheimer Mutterlauge, welch letztere als Material für Solbäder in den Handel kommt, verwendet, dagegen nicht zu Trinkzwecken benützt, da man die Erfahrung gemacht hatte[4]), daß das Wasser der Maxquelle, in größeren Mengen unverdünnt genossen, schlecht vertragen wird.[5])

[1]) *Herberger,* Die jod- und bromhaltigen Quellen zu Dürkheim. Verlag bei Gottschick-Witten in Neustadt.

[2]) *Rust,* 18. und 19. Jahresbericht der „Pollichia" [1861]. S. 4.

[3]) *V. Kaufmann,* Die Soolquellen zu Dürkheim a. d. Haardt. 2. Aufl. [1883]. S. 49 u. f.

[4]) Ebenda, S. 1 und 12 u. f.

[5]) Durch den im Verlauf dieser Abhandlung nachgewiesenen großen Arsengehalt des Maxquellenwassers erklären sich diese Beobachtungen sehr einfach als die Symptome schwacher Arsenvergiftungen, hervorgerufen durch zu große Einzelgaben des stark arsenhaltigen Wassers.

Digitized by Google

Die Quelle wurde in den Jahren 1857—1859 bis zu einer Tiefe von 294 m[1]) erbohrt und trat schon zwei Jahre nach ihrer Erbohrung in nahe Beziehungen zur Entwicklung der Chemie, denn das Wasser der Maxquelle war es, in welchem *Bunsen* und *Kirchhoff* durch die damals gerade entdeckte Spektralanalyse gleich zwei neue Elemente, das Rubidium und Cäsium, auffanden.[2])

In dieser zweiten Spektralabhandlung gibt *Bunsen* auch die Resultate einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse des Maxbrunnenwassers, leider ohne über die Art der Abfüllung des Wassers und über die Einzelheiten in der Ausführung der Analyse etwas zu sagen. Arsen kommt in dem Analysenresultat in keiner Form vor.

Gelegentlich einer zurzeit noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung über die Radioaktivität dieser Quelle war ich vor die Aufgabe gestellt, in dem stark radioaktiven Quellsediment der Maxquelle, dessen physikalische Analyse außer dem Radium das Vorhandensein eines anderen radioaktiven Elementes ergeben hatte, neben größeren Mengen von Erdalkalien, Kieselsäure und Eisen nach kleineren Mengen von Thorium zu fahnden. Zu dem Zwecke kochte ich das bei 108—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete[3]) Sediment mit zehnprozentiger Schwefelsäure aus, fällte aus dem Filtrat die Hydroxyde von Eisen und Thorium mit Ammoniak aus, löste den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällte aus dieser Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium bei Gegenwart von Weinsäure das Eisen als Sulfid aus; in den angesäuerten Filtraten vom Eisensulfid sollte nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffes die Weinsäure durch Abdampfen mit rauchender Salpetersäure zerstört und dann das Thorium als Hydroxyd gefällt werden. — Bei diesen Operationen beobachtete ich, daß stets mit dem durch Ammoniak erhaltenen Eisen- und Thoriumhydroxydniederschlag ungewöhnlich viel mehr Calcium mitfiel, als man durch Anziehung der Kohlensäure aus der Luft erwarten konnte, und daß

[1]) *Phil. Rust*, 18. und 19. Jahresbericht der „Pollichia" [1861]. S. 4.

[2]) *G. Kirchhoff* und *R. Bunsen*, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. II. Abhandlung. Poggend. Annal. d. Physik u. Chemie. CXIII. [1861]. S. 353 u. f.

R. Bunsen, Gesammelte Abhandlungen. III. Bd. S. 740 u. f.

Ostwald's Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 72. S. 44 u. f.

[3]) Um die Kieselsäure unlöslich zu machen.

Digitized by Google

beim Ansäuern der thorium- und schwefelammoniumhaltigen Filtrate vom Eisensulfid stets ein gelber, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entstand, der sich bei näherer Untersuchung als Schwefelarsen erwies; das starke Mitfallen des Calciums zum Eisen erklärte sich durch die Bildung schwerlöslichen Calciumarsenits.

Bei dem völligen Fehlen des Arsens in der *Bunsen*'schen Analyse, zunächst eine Verunreinigung vermutend, entnahm ich in den Monaten Juli, August, September und Dezember 1906 zu verschiedenen Zeiten verschiedene Proben des Quellsediments, durch einfaches Abschöpfen mit einem Glasgefäß, und wusch dieselben mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus.

Mit je 2—3 g dieser Substanz konnte ich mich durch genaue qualitative Analysen davon überzeugen, daß der Quellschlamm stets große Mengen von Arsen, Eisen, Calcium und Kieselsäure, neben kleineren Mengen Mangan, Aluminium, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, und Spuren von Antimon, Strontium und Magnesium enthält.

Insbesondere ließ sich nachweisen, daß der durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung in reichlicher Menge entstehende gelbe Niederschlag nur Arsensulfid enthielt, mithin keine anderen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe außer Arsen in dem Sediment vorhanden sind. — Erst bei Anwendung von 10—15 g Sediment gelang es mir, allerdings unwägbare Spuren von Antimon durch den charakteristischen Antimonoxydbeschlag[1]) nachzuweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile des Sediments wurde eine abgewogene Menge des ausgewaschenen bei 108° bis zur Gewichtskonstanz[2]) getrockneten Sediments mit dreißigprozentiger Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure in der Wärme erschöpfend extrahiert, der hierbei bleibende Rückstand abfiltriert, im Platintiegel geglüht und gewogen. — Zur Bestimmung der in dem Rückstand enthaltenen aufschließbaren Kieselsäure wurde derselbe mit rauchender Flußsäure abgedampft und geglüht, und diese Ope-

[1]) *R. Bunsen*, Flammenreaktionen. I. Aufl. Heidelberg [1880]. S. 17. — *R. Bunsen*, Gesammelte Abhandlungen. III. Bd. S. 402.

Lieb. Annal. **138**. [1866]. 275.

[2]) Vergl. Anm. 3 auf S. 436.

Digitized by Google

ration so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war; die Differenz wurde als aufschließbare Kieselsäure in Rechnung gebracht.

Die Filtrate vom unlöslichen Rückstand wurden bis fast zur Trockene gedampft, der Rückstand verdünnt und aus ca. vierprozentig saurer Lösung das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Ammoniummagnesiumarseniat gewogen. Im übrigen wurde zur Bestimmung des Arsens, des Calciums, des Eisens und Mangans in derselben Weise verfahren, wie ich es weiter unten[1]) gelegentlich der Analyse des Quellwassers selbst beschreiben werde. Das Calcium wurde in dem etwas eingedampften Filtrat von der Arsenfällung als Oxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen.

Ergebnisse:

0,7511 g Sediment gaben:

In Königswasser Unlösliches: 0,4159 g = 55,4 %

- davon durch Flußsäure aufschließbare Kieselsäure: 0,3414 g = 45,5 %
- davon durch Flußsäure nicht aufschließbar 0,0745 g = 9,9 %

$Mg\,NH_4\,AsO_4 + \frac{1}{2}\,H_2O$	= 0,1513 g =	10,7 % As_2O_5
CaO	= 0,0534 g =	7,1 % CaO
Fe_2O_3	= 0,1178 g =	15,7 % Fe_2O_3
Mn_3O_4	= 0,0020 g =	2,5 % MnO
		91,4 %

Die an 100 % fehlenden 8,6 % sind auf die in Spuren vorhandenen, qualitativ nachgewiesenen Substanzen Aluminium, Antimon, Strontium, Magnesium, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff (als höheres Oxyd des Mangans) anzurechnen.

Neben der großen Menge Kieselsäure ist namentlich der hohe Gehalt von 10,7 % As_2O_5 bemerkenswert, denn eine Übersicht über die arsenreichsten Quellsedimente zeigt, daß das Sediment der „Maxquelle" das arsenhaltigste der bis jetzt beschriebenen natürlichen Quellsedimente[2]) ist.

Es enthält das Sediment der:

Maxquelle in Dürkheim a. d. Haardt: 10,7 % As_2O_5

Ulrichs- und Conradinsquelle in Val Sinestra (Engadin):[3]) 8 % Arsensäure = 6,9 % As_2O_5

[1]) S. 440 u. f.

[2]) Vergl. Anm. 10 auf S. 439.

[3]) *Husemann*, Arch. Pharm. [3]. **6**. 97 u. 395.

Digitized by Google

Quellen Enclos des Célestins in Vichy:[1]) 6,96% Arsensäure	=	6,0% As_2O_3
Quellen von Cusset:[2]) 5,1 bis 8,4% Arsensäure	=	4,4 bis 7,2% As_2O_3
Quellen von Sylvanès:[3])		1,57% As_2O_3
Quelle von Wattweiler (Elsaß):[4]) 2,8% Ferriarseniat	=	1,4% As_2O_3
Quelle von Birresborn (Eifel)[5])	=	1,4% As_2O_3
Quelle von Luxeuil:[6]) 2,772 Ferriarseniat	=	1,4% As_2O_3

Es lohnt sich einen Blick auf die absoluten Zahlen zu werfen, die aussagen, welche Gesamtarsenmengen von der Dürkheimer Maxquelle zutage gefördert werden. — Mehrere im Laboratorium mit frischem Quellwasser ausgeführte Absedimentierversuche zeigten, daß aus 5 Litern frischen Maxquellenwassers durchschnittlich 1 g Sediment entsteht. Da die Maxquelle in der Minute 70 Liter[7]) Wasser fördert, werden in einem Tag $^1/_5 \times 70 \times 24 \times 60 =$ 20160 g, rund 20 kg Sediment gefördert, die ca. 2 kg Arsenik enthalten.

In den 50 Jahren seit ihrer Erbohrung[8]) förderte die Maxquelle — unter der übrigens sehr wahrscheinlichen Annahme, daß sie während dieses geologisch sehr kurzen Zeitraumes ihre Zusammensetzung nicht geändert hat — rund 7000 kg Sediment, mit 700 kg Arsenik.

Man kann aus diesen Zahlen ermessen, welch mächtige arsenhaltige Erzgänge im Laufe der Zeiten entstehen würden, wenn nicht das Quellsediment durch natürlichen Abfluß und durch Menschenhand[9]) an der Ansammlung verhindert würde.[10])

[1]) *Bouquet*, Ann. Chim. Phys. [3]. **42**. 278.
[2]) *Bouquet*, Ann. Chim. Phys. [3]. **42**. 278.
[3]) *Caurry*, Compt. rend. **46**. 1167.
[4]) *Lassaigne*, J. chim. med. [3]. **5**. 489.
[5]) *Vohl*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **9**. [1876]. 987.
[6]) *Braconnot*, J. chim. med. **37**. 737.
[7]) Vergl. S. 435.
[8]) Vergl. S. 436.
[9]) Beim Gradierbetriebe in Dürkheim wird, um eine Verschmierung der Reisigwände des Gradierbaues zu verhüten, durch Absitzenlassen des Sediments in Kästen dafür gesorgt, daß nur vollständig absedimentiertes Wasser zum Gradieren gelangt; diese Kästen, und auch die Röhrenleitungen und die Pumpen müssen öfters vom Sediment befreit werden, wobei der größte Teil desselben fortgeworfen oder durch einen Süßwasserbach (Isenach) weggeschwemmt wird.
[10]) An dieser Stelle möchte ich auf den prinzipiellen Unterschied hinweisen, der besteht zwischen einem arsen-eisenhaltigen Quellsediment, das sich wie das hier beschriebene aus dem klaren Wasser einer juvenilen Quelle unter dem Ein-

Digitized by Google

Ein viel größeres Interesse, nicht nur vom rein chemischen, sondern auch vom praktisch therapeutischen Standpunkt aus, beansprucht die Frage nach dem Arsengehalt des Quellwassers selbst.

Da die Maxquelle vollkommen klares Wasser zutage fördert, das sich selbst in Berührung mit der Luft einige Stunden lang klar hält und erst nach etwa 10—15 Stunden langem Stehen an der Luft abzusedimentieren beginnt, da ferner das frische Quellwasser unter sorgfältigem Luftabschluß in Flaschen abgefüllt, dauernd klar haltbar ist[1]), so muß notwendigerweise das im Sediment gefundene Arsen im frischen Wasser der Maxquelle in gelöstem Zustande enthalten sein.

Wenn man bei ungefähr 80° in das frische, mit Salzsäure angesäuerte Quellwasser, das nicht konzentriert sein muß, Schwefelwasserstoff einleitet, beobachtet man einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen. —

Alles Arsen ist in dreiwertiger (als arsenige Säure), und alles Eisen in zweiwertiger (als Ferrojon) Form im frischen Quellwasser vorhanden; denn mehrere mit ungefähr 500 ccm frischen Quellwassers ausgeführte Versuche zeigten, daß das frische Quellwasser (bei Luftabschluß rasch entnommen) aus einer schwefelsauren Jodkaliumlösung, der als Indikator Stärke zugesetzt war, kein Jod ausscheidet, was der Fall sein müßte, wenn Arsen als $(AsO_4)'''$-Jon, oder Eisen als Ferri-Jon vorläge. —

Um ein Absedimentieren während des Transportes von Dürkheim nach Heidelberg zu verhüten, und auch, um einen größeren Vorrat Wasser längere Zeit aufbewahren zu können, wurde auf luftfreies Abfüllen ganz besondere Sorgfalt verwendet.

Die Flaschen[2]) wurden mehrmals mit dem Quellwasser selbst ausgespült, dann mit dem Hals nach oben möglichst tief[3]) unter den Wasserspiegel gehalten, bis sie vollkommen gefüllt waren; dann wurden sie, die Mündung immer unter dem Wasserspiegel,

fluß der Atmosphärilien und dem Abnehmen des Kohlensäuretiters abscheidet, aus dem, wenn die Bedingungen zur Ablagerung günstige sind, arsenhaltige Mineralien entstehen können, und den Arseneisensintern (Pittizit), die umgekehrt als porodine Zersetzungsprodukte des Arsenkieses aufzufassen sind.

[1]) Wenigstens konnte bis jetzt festgestellt werden, daß im Juni 1906 sorgfältig unter Luftabschluß abgefüllte Proben sich bis Februar 1907 klär gehalten haben.

[2]) Enghalsige Literflaschen aus weißem durchsichtigem Glase.

[3]) Etwa 30 cm; vergl. S. 452.

Digitized by Google

um 180° gedreht, und einige Blasen des aus dem Bohrloch aufsteigenden Quellgases zugelassen; dann wurde — die Mündung immer unter Wasser — gut verkorkt und jetzt erst die Flaschen aus dem Wasser genommen und versiegelt, in welchem Zustande sie bis zur Entnahme des Inhaltes für die Analyse verblieben.

Für die quantitativen Analysen wurden von diesen Quellwasserproben je 6 Liter in geaichten Maßgefäßen bei 15° abgemessen und auf ungefähr 800—1000 ccm eingedampft. — Der sich während des Eindampfens abscheidende gelbbraune Niederschlag wurde durch allmählichen Zusatz von 50 ccm 65prozentiger Salpetersäure wieder in Lösung gebracht, und aus dieser Lösung (die ca. 3% freie Salpetersäure enthielt) das Arsen bei 80° durch dreistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt; der Arsensulfidniederschlag wurde nach zwölfstündigem Stehen zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, dann mit reinem Wasser erschöpfend ausgewaschen, samt dem Filter mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die Lösung zur völligen Zerstörung der Oxalsäure[1]) mehrmals mit rauchender Salpetersäure abgedampft, der Rückstand zuletzt mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, diese Lösung ammoniakalisch gemacht und aus ihr durch einen Überschuß ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung das Arsen als Ammonium-Magnesiumarseniat gefällt.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter abfiltriert, mit 2½prozentigem Ammoniak[2]) erschöpfend ausgewaschen, samt Filter bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet, und als $MgNH_4AsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ gewogen.

Zur Kontrolle wurde das Ammonium-Magnesiumarseniat nach der Wägung auf dem Filter in Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand zuerst im Luftbad, dann vor der schwachen Gebläseflamme bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, und nun das Arsen als Magnesiumpyroarseniat, $Mg_2As_2O_7$, gewogen. —

Das Filtrat von der Arsensulfidfällung, inkl. Waschwässer, wurde auf ca. 1500 ccm verdünnt, und abermals (bei Gegenwart von ca. 2% freier HNO_3) bei 80° drei Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und zwölf Stunden stehen gelassen, wodurch nichts mehr ausfiel. Nun wurde der Schwefelwasserstoff

[1]) Aus dem Filtrierpapier.

[2]) *J. Fages Virgili*, Zeitschr. f. analyt. Ch. **44**. [1905]. 504.

Digitized by Google

auf dem Wasserbade weggetrieben, und aus der heißen Lösung die in ihr enthaltene große Menge Calcium durch eine siedende Lösung von 50 g Ammonoxalat und 120 g Ammonacetat als Calciumoxalat ausgefällt, und der Niederschlag nach vierstündigem Stehen abfiltriert und mit einprozentiger Ammonoxalatlösung ausgewaschen.[1])

Filtrat und Waschwässer wurden möglichst konzentriert, die Lösung mit 3 g Weinsäure versetzt und dann ammoniakalisch gemacht; aus dieser ammoniakalischen Lösung wurden durch einen Überschuß frisch bereiteten Schwefelammons Eisen und Mangan als Sulfide gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff vertrieben, das Ferrosalz mit etwas Kaliumchlorat oxydiert, und aus dieser Lösung durch einen Überschuß von Ammoniak, in dem 1 g Hydroxylaminchlorid[2]) gelöst war, das Eisen gefällt, abfiltriert und als Fe_2O_3 gewogen.

Das Filtrat vom Eisen wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbad unter Zusatz von Brom, zur Zerstörung des überschüssigen Hydroxylamins, bis auf ein kleines Volumen eingedampft, und die Spur Mangan, die nach *Bunsen*[3]) im Maxquellenwasser enthalten ist, durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nach mehrstündigem Stehen als Mangansuperoxydhydrat gefällt, abfiltriert und als Mn_3O_4 gewogen.[4])

Bei diesen quantitativen Bestimmungen wurde ganz besonders auf etwaige Verunreinigung der Reagentien durch Arsen geachtet. Alle Reagentien wurden vor ihrer Verwendung, entweder im *Marsh*'schen Apparat, oder durch die *Bettendorff*'sche Arsenprobe auf Verunreinigung durch Arsen untersucht.

[1]) Vergl. *T. W. Richards*, Zeitschr. f. anorg. Ch. **28**. [1901]. 71.

[2]) *E. Ehler*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**. [1905]. 65 und 77. — *P. Jannasch* u. *F. Rühl*, Journal f. prakt. Ch. (2). **72**. [1905]. 3.

[3]) Loc. cit. S. 436.

[4]) Da die Genauigkeit der Trennungen mit Hydroxylaminchlorid und Wasserstoffsuperoxyd von *C. Friedheim* und *P. Hasenclever* (Zeitschrift für analytische Chemie **44**. [1905]. 388 und 593) bezweifelt wird, habe ich im vorliegenden Falle nach den Wägungen das Eisen auf Mangan (durch Oxydation zu Übermangansäure mit PbO_2 und 30-prozentiger Salpetersäure), das Mangan auf Eisen (mit der Rhodanidreaktion) und das Filtrat vom Mangan auf Eisen und Mangan geprüft, und konnte feststellen, daß in diesem Falle das Eisen kein Mangan, das Mangan kein Eisen und das Filtrat vom Mangan weder Eisen noch Mangan enthielt.

Digitized by Google

Insbesondere wurde auf die Verwendung völlig arsenfreien Schwefelwasserstoffes Wert gelegt. Bei einer Analyse verwandte ich zur Herstellung des Schwefelwasserstoffes arsenfreies Schwefelcalcium und arsenfreie Salzsäure, welche Reagentien für forensische Analysen gebraucht werden, bei denen es sich um den Nachweis viel geringerer Mengen Arsen als im vorliegenden Falle handelt.

In einem andern Fall entwickelte ich den Schwefelwasserstoff durch Hydrolyse von Aluminiumsulfid:

$$Al_2S_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2S + 2\,Al(OH)_3,$$

welche Methode mir die sicherste erscheint, weil man nur Wasser und Schwefelaluminium gebraucht.

Schwefelaluminium wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Aluminium hergestellt, welche beiden Substanzen ihrer Herkunft nach nicht durch Arsen verunreinigt sind; während Salzsäure durch Vermittlung von Schwefelsäure hergestellt wird, die, wenn sie aus spanischen Kiesen bereitet ist, auch stets Arsen enthält.

Arsenbestimmungen:

I. Quellwasserentnahme im Juli 1906, angewandt 6 Liter (15°) ($s_4^{15} = 1{,}0135$).

1. Wägung als Magnesiumammoniumarseniat (bei 105° getrocknet).

gewogenes $NH_4\,Mg\,AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O$	= 0,1985	g
daraus berechnet As_2O_3	= 0,10319	g
oder: daraus berechnet As . . .	= 0,07817	„
„ „ „ $(AsO_3)'''$.	= 0,12820	„
oder in 1 Liter: As_2O_3 . .	= 0,0172	g
As . . .	= 0,0130	„
$(AsO_3)'''$ . .	= 0,0214	„

2. Kontrollwägung als Magnesiumpyroarseniat:

gewogenes $Mg_2As_2O_7$	= 0,1628	g
daraus berechnet As_2O_3	= 0,10375	g
„ „ As	= 0,07860	„
„ „ $(AsO_3)'''$	= 0,12890	„

Digitized by Google

oder in 1 Liter: As_2O_3 . . . . = 0,0173 g
As . . . . . = 0,0131 „
$(AsO_3)'''$ . . . . = 0,0215 „

II. Quellwasserentnahme im Dezember 1906, angewandt 6 Liter (15°) ($s_4^{15} = 1{,}0135$).

1. Wägung als Magnesiumammoniumarseniat (bei 105° getrocknet).

gewogenes $Mg\,NH_4\,AsO_4 + {}^1/_2\,H_2O$ = 0,2039 g

daraus berechnet: As_2O_3 . . . . = 0,10599 g
oder daraus berechnet: As . . . = 0,0803 „
„ „ „ : $(AsO_3)'''$. = 0,13169 „

oder in 1 Liter: As_2O_3 . . . . . = 0,0177 g
As . . . . . = 0,0134 „
$(AsO_3)'''$ . . . . = 0,02195 „

2. Kontrollwägung als Magnesiumpyroarseniat:

gewogenes $Mg_2As_2O_7$ . . . . . = 0,1650 g

daraus berechnet As_2O_3 . . . . = 0,10515 g
„ „ As . . . . . = 0,07966 „
„ „ $(AsO_3)'''$ . . . . = 0,13064 „

oder in 1 Liter: As_2O_3 . . . . = 0,0175 g
As . . . . . = 0,0133 „
$(AsO_3)'''$ . . . . = 0,0218 „

Der Mittelwert aus diesen gut übereinstimmenden Resultaten ist:

Die „Dürkheimer Maxquelle" enthält in 1 Liter Quellwasser ($s_4^{15} = 1{,}0135$).

mg As_2O_3	mg As	mg $(AsO_3)'''$-Jon	Millimole $(AsO_3)'''$-Jon	Milligramm-Aequivalente $(AsO_3)'''$-Jon
17,4	13,2	21,7	0,176	0,53

Eisen- und Manganbestimmung:

6 Liter Wasser ($s_4^{15} = 1{,}0135$) gaben:

0,02213 g Fe_2O_3 und 0,00193 g Mn_3O_4; das ist in 1 Liter: 0,00369 g Fe_2O_3 und 0,00032 g Mn_3O_4.

Digitized by Google

Nach dem auf S. 440 beschriebenen Versuch ist alles Eisen in Form von Ferrojonen vorhanden; also enthält 1 Liter:

mg FeO	mg $Fe^{\cdot\cdot}$-Jon	Millimole $Fe^{\cdot\cdot}$-Jon	Milligramm-Aequivalente $Fe^{\cdot\cdot}$-Jon
3,3	2,6	0,05	0,1

mg MnO	mg $Mn^{\cdot\cdot}$-Jon	Millimole $Mn^{\cdot\cdot}$-Jon	Milligramm-Aequivalente $Mn^{\cdot\cdot}$-Jon
0,3	0,2	0,004	0,008

Wenn man die gefundenen Eisenmengen auf die früher bei der Angabe der Resultate von Quellenanalysen üblich gewesene Form von Eisenbikarbonat umrechnet, kommt man zu dem Resultat 0,0082 g Ferrobikarbonat im Liter, eine Zahl, die mit der von *Bunsen*[1]) im Jahre 1861 gefundenen Zahl 0,0084 g Ferrobikarbonat vorzüglich übereinstimmt, ebenso wie die von *Bunsen* angegebenen „Spuren" von Mangan geblieben sind; namentlich die Übereinstimmung des Eisengehaltes scheint mir zu beweisen, daß die Quelle ihre Zusammensetzung bis jetzt nicht geändert hat.[2]) — Das völlige Fehlen des Arsens in der *Bunsen*'schen Analyse suchte ich mir anfänglich durch die Annahme zu erklären, *Bunsen* habe aus irgendeiner Ursache absedimentiertes Quellwasser zur Analyse erhalten. Diese Annahme mußte aber wieder aufgegeben werden, nachdem festgestellt war, daß der Eisengehalt im nicht absedimentierten Wasser genau übereinstimmt mit dem von *Bunsen* gefundenen Eisengehalt, denn das absedimentierte Wasser ist eisenärmer, da das Sediment 15,7 % Fe_2O_3 enthält. Auch daß *Bunsen* das gesamte Eisen als saures kohlensaures Eisenoxydul angibt, spricht dafür, daß er das frische Quellwasser in Händen hatte, denn zum Absedimentieren ist Luft notwendig, und noch

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. CXIII. [1861]. S. 358.

[2]) Für diese Annahme spricht, außer dem konstant gebliebenen spez. Gewicht, auch die Tatsache, daß sich unter den Mineralien, die während des Verlaufs der Bohrarbeit gefördert wurden, arsenhaltiger Schwefelkies und Realgar befanden. — *Rust*, 18. u. 19. Jahresber. der „Pollichia" [1861]. S. 5.

Digitized by Google

bevor die Absedimentierung beginnt, ist, wie ich weiter unten gezeigt habe, alles Ferrosalz in Ferrisalz übergegangen.[1])

Die Resultate der quantitativen Arsenbestimmungen sind deshalb ganz besonders bemerkenswert, weil die Dürkheimer Maxquelle, sowohl in Bezug auf die in ihrem Wasser enthaltenen Arsenmengen, als auch in Bezug auf die Art derartiger konzentrierter Arsenvorkommnisse, einen ganz vereinzelt dastehenden Fall repräsentiert.

Aus der Zusammenstellung der arsenhaltigen Mineralquellen auf S. 448 u. 449, in der die arsenreichsten Quellen, dem abnehmenden Arsengehalte nach, bis herab zu einem Gehalt von 0,1 mg As_2O_3 in 1 Liter angeführt sind, ist ersichtlich, daß die Dürkheimer Maxquelle in Bezug auf Arsenkonzentration unter allen deutschen Quellen die erste und unter allen Arsenquellen überhaupt die zweite Stelle einnimmt; sie wird nur von der Quelle von Roncegno in Südtirol übertroffen.

Die typischen Vertreter der Arsenwässer sind, wie auch aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, die Eisensulfatquellen, und in geringerem Maße die Eisenbikarbonatquellen. — Die Eisensulfatquellen entstehen durch Auslaugung sulfidischer, die Eisenbikarbonat (Stahl)-Quellen durch Auslaugung oxydischer (bezw. oxydulischer) Eisenverbindungen; da wir das Arsen als steten Begleiter der Eisenerze, namentlich der sulfidischen kennen, nimmt es nicht Wunder, daß die Hauptvertreter der Arsenwässer die Eisensulfatquellen sind.

Aber die Dürkheimer Maxquelle ist eisenarm und arsenreich.

---

[1]) Ich bin jetzt der Ansicht, daß *Bunsen* damals das frische Quellwasser unter Händen hatte, aber mit der viel wichtigeren Arbeit der Isolierung des Rubidiums und Cäsiums beschäftigt, die Analyse gar nicht selbst ausgeführt hat, sondern von einem seiner Praktikanten als Übungsbeispiel machen ließ. *Bunsen* selbst hätte die großen Mengen von Arsen, um die es sich hier handelt, nicht übersehen. Er schreibt auch in der schon mehrfach erwähnten zweiten Spektralabhandlung ausdrücklich von „einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse". In derselben Abhandlung, schon auf der nächsten Seite erwähnt *Bunsen* gelegentlich der Analyse eines Salzes, das sich aus der Solmutterlauge von Theodorshall abschied, dasselbe sei von Herrn *Sieber* im hiesigen Laboratorium analysiert worden; es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß Herr *Sieber*, der in den Listen des hiesigen Laboratoriums vom Jahre 1861 als Praktikant geführt wird, auch das Dürkheimer Quellwasser analysiert hat.

Digitized by Google

Sie ist auf Grund der jüngst von *E. Hintz* und *L. Grünhut*[1]) gemachten Vorschläge für die Einteilung der Mineralquellen vom Standpunkte der Jonentheorie, und auf Grund der alten *Bunsen*'schen Analyse und des jetzt festgestellten Arsengehaltes zu bezeichnen als ein arsenhaltiger, warmer, erdmuriatischer, einfacher Kochsalz-Säuerling.

Warm, weil die konstante Temperatur des Quellwassers (19,5°) das Jahresmittel der Umgebung (11,8°) übersteigt.

Erdmuriatisch, weil sich neben den Natrium- und Chlor-Jonen die Jonen der Erdalkalimetalle in wesentlicher Menge finden.

Kochsalzquelle, weil unter den Anionen die Chlor- und unter den Kationen die Natriumjonen bei weitem vorwiegen.

Einfache Kochsalzquelle, und nicht wie früher Solquelle, weil der Gehalt an Natriumjonen, sowie der an Chlorjonen geringer ist als 260 Milligrammäquivalente, und endlich

Säuerling, weil die Menge der freien Kohlensäure 1 pro Mille übersteigt.

Für die spezielle Klassifikation kommt aber bei der Dürkheimer Maxquelle nicht der allgemeine chemische Charakter, sondern der erhöhte Gehalt an dem einen therapeutisch wichtigen Bestandteil[2]), dem Arsen, in Betracht, dem zufolge sie unter die Arsenquellen einzureihen ist, unter denen sie dann den besonderen Fall darstellt, ihrem chemischen Gesamtcharakter nach ein warmer, erdmuriatischer einfacher Kochsalzsäuerling zu sein, im Gegensatz zu der Mehrzahl der anderen starken Arsenquellen, die nebenbei Eisenwässer sind.

[1]) Balneologische Zeitung. XV. [1904]. 65—71.

[2]) Vergl. *Hintz* u. *Grünhut*. loc. cit.

Digitized by Google

Arsenhaltige Mineralquellen[1])

(nach abnehmendem Arsengehalt angeordnet).

Ort und Name der Quelle	Art der Quelle	Angabe des Arsengehalts gr. in 1 Liter		Arsengehalt, vergleichbar umgerechnet in:			
				mg AsO_2 in 1 Liter	mg $(AsO_2)'''$ in 1 Liter	Millimole $(AsO_2)'''$	Milligramm-Aequivalente $(AsO_2)'''$
Roncegno (Südtirol)[2])	Eisensulfatwasser	0,09109	Na_3AsO_3	42,6	52,9	0,430	1,29
Dürkheim, Maxquelle	**warmer erdmuriatischer Kochsalz-Säuerling**	**0,0174**	**As_2O_3**	**17,4**	**21,7**	**0,176**	**0,53**
La Bourboule (Frankreich)	alkal. muriat. Therme	0,024	Na_3AsO_4	11,4	14,2	0,116	0,348
Levico (Tirol), Starkquelle[3])	Eisensulfat	0,006	As_2O_3	6,0	7,5	0,061	0,183
Guberquelle, Srebrenica (Bosnien) . .	Eisensulfat	0,006	As_2O_3	6,0	7,5	0,061	0,183
Val Sinestra (Engadin), Ulrichsquelle[4]) .	Eisenbikarbonat	0,00453	(AsO_2)	3,7	4,5	0,037	0,111
Recoaro (Civillina, Italien)	Eisensulfat	0,0039	$As(OH)_3$	3,1	3,9	0,032	0,096
Royat (Frankreich), St. Victor . . .	alkal. muriat. Therme	0,0045	Na_3AsO_4	2,1	2,6	0,021	0,063
Vals (Frankreich), Dominique . . .	Eisensulfat	0,0035	Na_3AsO_4	1,7	2,1	0,017	0,051
Vichy (Frankreich), Célestins . . .	kalt alkalisch	0,002	Na_3AsO_4	1,0	1,3	0,011	0,033
Haute rive (Frankreich), Puits forè . .	kalt alkalisch	0,002	Na_3AsO_4	1,0	1,3	0,011	0,033
Vichy (Frankreich), Grand Grille . .	warm alkalisch	0,002	Na_3AsO_4	1,0	1,3	0,011	0,033

[1]) Bei den Quellen, bei denen keine nähere Literaturangabe angegeben ist, bezog ich mich auf die Zahlen in *J. Glax*, Lehrbuch der Balneotheraphie, 2 Bände. Stuttgart 1897 u. 1900.

[2]) Chem. Ztg. 1886. 145.

[3]) *E. Ludwig* u. *v. Zeynek*, Wiener klin. Wochenschrift 1898.

[4]) Bäder-Almanach. VIII. Ausgabe (1901). S. 426.

Digitized by Google

Ort und Name der Quelle	Art der Quelle	Angabe des Arsengehalts gr. in 1 Liter	Arsengehalt, vergleichbar umgerechnet in:			
			mg As_2O_3 in 1 Liter	mg $(AsO_3)'''$ in 1 Liter	Millimole $(AsO_3)'''$	Milligramm-Aequivalente $(AsO_3)'''$
Cudowa (Schlesien), Eugensquelle[5]	Eisenbikarbonat	0,002 Na_2AsO_4	1,0	1,3	0,011	0,033
Rippoldsau (Baden), Leopoldsquelle[6]	Eisenbikarbonat	0,0009 As_2O_3	0,9	1,1	0,0089	0,0267
Mondorf (Luxemburg)	Kochsalzquelle	0,0007 As_2O_3	0,7	0,9	0,0073	0,0219
Royat (Frankreich), St. Mart.	alk. muriat. Therme	0,0013 Na_2AsO_4	0,6	0,8	0,0065	0,0195
Rippoldsau (Baden), Josephsquelle[6]	Eisenbikarbonat	0,0006 As_2O_3	0,6	0,8	0,0065	0,0195
Monte Dore, Source Bertrand	warm alkalisch	0,001 Na_2AsO_4	0,5	0,6	0,0049	0,0147
Rippoldsau, Wenzelsquelle[6]	Eisenbikarbonat	0,0004 As_2O_3	0,4	0,5	0,0041	0,0123
Liebenstein (Sachsen-Meiningen), Herzog Georgs-Quelle[7]	Eisenbikarbonat	0,0004 As_2O_3	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Hauptstollen[8]	Kochsalz-Therme	0,0007 $Ca_3(AsO_3)_2$	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Murquelle[8]	Kochsalz-Therme	0,00067 $Ca_3(AsO_3)_2$	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Fettquelle[8]	Kochsalz-Therme	0,00068 $Ca_3(AsO_3)_2$	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Royat (Frankreich), César	alkal. muriat. Therme	0,0007 Na_2AsO_4	0,33	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Büttquelle[8]	Kochsalztherme	0,00041 $Ca_3(AsO_3)_2$	0,25	0,3	0,0024	0,0072
Kreuznach, Elisabethquelle	Kochsalzquelle	0,0004 $Ca_3(AsO_4)_2$	0,2	0,3	0,0024	0,0072
Kreuznach, Victoriaquelle	Kochsalzquelle	0,0004 $Ca_3(AsO_4)_2$	0,2	0,3	0,0024	0,0072
Liebenzell (Württemberg)[9]	Indiff. Therme	0,0002 As_2O_3	0,17	0,2	0,0016	0,0048
Lausigk (Sachsen)	Eisensulfat	0,0001 $As(OH)_3$	0,1	0,1	0,0008	0,0024

[5]) *Glax*, Balneotheraphie. I. Bd. S. 312; ebenda II. Bd. S. 367: 0,0025 g Ferroarsenit in 1000 Teilen.

[6]) *H. Will*, Ann. Chem. Pharm. **61**. 192. — [7]) *Reichard*, Arch. Pharm. [3]. **2**. 124.

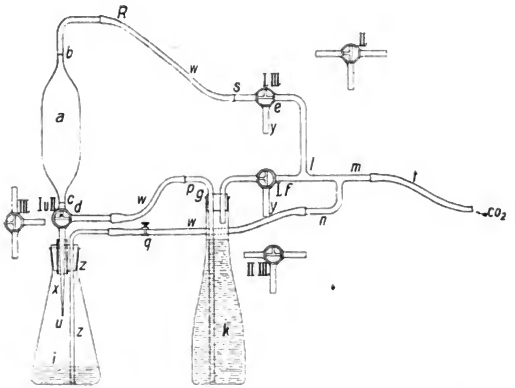
[8]) *Bunsen* u. *Kirchhoff*, Pogg. Ann. **113**. 358. — *Bunsen*, Liebigs Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1861. 1091. — *Bunsen*, Liebigs Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1882. 1630. — Vergl. Bäder-Almanach, VIII. Ausg. (1901). S. 282.

[9]) *Hell* (1901). Prospekt: Bad Liebenzell. S. 6.

Digitized by Google

Die auf gewichtsanalytischem Wege gewonnenen Resultate versuchte ich nun durch volumetrische Versuche zu ergänzen.

Da, wie weiter oben gezeigt wurde, alles Arsen in dreiwertiger und alles Eisen in zweiwertiger Form vorliegt, so mußte es möglich sein, im frischen Quellwasser durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung die arsenige Säure und das Eisenoxydul zusammen, und durch Titration mit Jod in alkalischer Lösung die arsenige Säure allein zu bestimmen. — Das Abmessen der für die Titration zu verwendenden Wassermengen, ebenso die Titration selbst, muß unter vollkommenem Ausschluß von Sauerstoff stattfinden, denn einmal ist Ferrobikarbonatlösung sehr oxydabel, und dann können Ferrosalze, wie *Manchot*[1]) gezeigt hat, Sauerstoff aktivieren und auf arsenige Säure übertragen. Ich bediente mich deshalb zum Entnehmen, Abmessen und Titrieren des Quellwassers unter Ausschluß von Luft des folgenden Apparates:



a ist eine von den Rundmarken b bis c 500 ccm fassende Pipette, deren Inhalt man je nach der Stellung (I, II, III) des Dreiweghahnes d mit dem Rohr p in Verbindung setzen (Stellung I u. II) oder zu der Ausflußspitze u (Stellung III) ausfließen lassen kann.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. **27**. [1901]. 420.

Digitized by Google

Die Ausflußspitze u reicht durch das Glasrohr x lose eingeführt, etwa bis in die Mitte eines ein Liter fassenden Erlenmeyerkolbens i, in den auf dem Wege t—n—w durch das Glasrohr z Kohlensäure eingeleitet werden kann. Bei t ist durch Vermittlung eines Reduzierventils eine Stahlflasche mit flüssiger Kohlensäure angeschaltet. e und f sind ebenfalls Zweiweghähne, deren Ansätze y mit der Luft kommunizieren. l und m sind aneinandergeschmolzene T-Stücke, w Gummischläuche und g ein Gummistopfen, der auf die Mündung der zum Abfüllen des Wassers an der Quelle verwandten Flaschen[1]) k gut paßt.

Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen. In den Hahnstellungen I wird bei noch nicht angesetzter Flasche k auf dem Wege t m l s w r a d w p und gleichzeitig auf dem Wege t m n w q z x der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt; ist dies geschehen, so wird unter fortwährenden Durchströmen von Kohlensäure die Vorratsflasche k entkorkt und rasch durch den Gummistopfen g verschlossen, so daß jetzt die Kohlensäure durch das Wasser in k streicht und durch den Hahn f bei y entweicht. Nun wird bei der Hahnstellung II das Wasser aus k, durch den Druck der Kohlensäure, der sich vermittelst des Reduzierventils beliebig regeln läßt, auf dem Wege p w d c in die mit Kohlensäure gefüllte Pipette bis zur Marke b übergedrückt, wobei die in der Pipette befindliche Kohlensäure durch den Hahn e bei y entweicht. Nun wird bei Hahnstellung III durch den Kohlensäuredruck das Wasser aus der Pipette a bis zur Marke c in den Kolben i gedrückt; dann wird die Meßpipette weggenommen und durch das Glasrohr x eine Bürette eingeführt, deren Ausflußspitze ebenfalls bis in die Mitte des Kolbens i reicht, und titriert. — Während der ganzen Operationen, und bei den Titrationen mit Jod auch während des Titrierens selbst, strömt durch den Kolben i Kohlensäure.

Für die Titrationen verwandte ich $^1/_{20}$normale Kaliumpermanganat- und $^1/_{100}$normale Jodlösung, und jeweils 500 ccm Quellwasser, dem bei den Titrationen mit Jod 30 g Natriumbikarbonat und einige ccm Stärkelösung, und bei den Titrationen mit Permanganat, wegen des störenden Einflusses[2]) des aus der Salzsäure freiwerdenden Chlors, je 10 ccm einer Lösung von 67 g kristallisiertem Mangansulfat[3]), 138 ccm Phosphorsäure[4]) (vom spezi-

[1]) Vergl. S. 440. — [2]) *Löwenthal* u. *Lenssen*, Ztschr. f. anal. Ch. **1**. [1862]. 329.
[3]) *Zimmermann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. [1881]. 779. — *Keßler*. Ztschr. f. anal. Ch. **21**. [1882]. 381. — [4]) *Reinhardt*. Stahl u. Eisen. 1884. 709. Chem. Ztg. **13**. 323.

Digitized by Google

fischen Gewicht 1,7) und 130 ccm Schwefelsäure (vom spezifischen Gewicht 1,82) im Liter, zugesetzt wurden.

Bei jedem Versuch wurde ferner eine blinde Titration mit 500 ccm frisch destilliertem Wasser unter Zusatz derselben Reagentien ausgeführt und dabei auf denselben Farbenton titriert. Die hierbei verbrauchte Anzahl ccm Titrierflüssigkeit wurden vom Hauptresultat in Abzug gebracht.

Ergebnisse (Mittel aus drei Versuchen):

I. Titrationen mit $^1/_{100}$-Jod in alkalischer Lösung (bei Gegenwart von Natriumbikarbonat).

500 ccm Quellwasser verbrauchten:	14,31 ccm	$^1/_{100}$ Jod.
500 „ destilliertes Wasser verbrauchten:	0,83 „	„ „
500 ccm Quellwasser verbrauchten tatsächlich:	13,48 ccm	$^1/_{100}$ Jod.
1 Liter „ „ „ :	26,96 „	„ „
Die Theorie (17,4 mg As_2O_3)[1]) erfordert:	35,13 „	„ „
Differenz:	— 8,17 ccm	$^1/_{100}$ Jod.

II. Titrationen mit $^1/_{20}$-Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (bei Gegenwart von Phosphorsäure und Mangansulfat).

500 ccm Quellwasser verbrauchten:	4,53 ccm	$^1/_{20}$ Permanganat.
500 „ destilliertes Wasser verbrauchten:	0,79 „	„ „
500 ccm Quellwasser verbrauchten tatsächl.:	3,74 ccm	$^1/_{20}$ Permanganat.
1 Liter „ „ „	7,48 „	„
Die Theorie $\left(\begin{matrix}3{,}3\text{ mg FeO}\\ +\,17{,}4\text{ mg }As_2O_3\end{matrix}\right)$[1]) erfordert:	8,06 „	„
Differenz:	— 0,58 ccm	$^1/_{20}$ Permanganat.

Es ist nicht weiter erstaunlich, daß die gefundenen Zahlenwerte mit den von der Theorie (auf Grund der gewichtsanalytischen Befunde[1]) geforderten nicht ganz übereinstimmen, denn so ganz vollständig läßt sich trotz aller Vorsichtsmaßregeln der Zutritt von Luft zum Quellwasser nicht vermeiden. Schon die Abfüllung an der Quelle[2]), etwa 30 cm unterhalb des Wasserspiegels, schließt die Gefahr in sich, daß das abgefüllte Quellwasser durch Diffusion schon mit lufthaltigem Wasser in Berührung kam; insbesondere ist es schwierig, die technische Kohlen-

[1]) S. 444 u. 445. — [2]) S. 440.

Digitized by Google

säure in Stahlflaschen gänzlich sauerstofffrei zu bekommen. Immerhin können die maßanalytischen Resultate als Bestätigung der gewichtsanalytischen Befunde gelten. Daß die Abweichungen bei der Titration mit Jod größere sind als bei der Titration mit Permanganat, ist klar; denn bei der Titration mit Permanganat besteht die Gefahr der Oxydation durch Sauerstoff und der Sauerstoffübertragung[1]) auf die arsenige Säure nur während des Aufbewahrens und Abmessens des Wassers, weil die Titration selbst in mineralsaurer Lösung ausgeführt wird; dagegen besteht diese Gefahr bei der Titration mit Jod, auch während des Titrierens selbst, da hier in alkalischer Lösung gearbeitet werden muß, wobei auch Gelegenheit zu komplizierten gekoppelten Reaktionen[2]), die durch die Möglichkeit der Bildung von Ferroarsenit[3]) noch komplizierter werden können, gegeben ist; durch alle diese Vorgänge wird das analytische Resultat beeinflußt.

Wie notwendig es ist, bei den Titrationen den Luftsauerstoff vollkommen auszuschließen, erhellt aus der Tatsache, daß das Quellwasser schon nach kurzem Stehen an der Luft seinen Permanganat- und seinen Jodtiter vollständig verloren hat, sodaß die ersten Tropfen Jod oder Permanganat bestehen bleiben. Es wird dabei die gesamte arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert. Da nach *Manchot*[4]) Ferrosalze $^1/_2$ Äquivalent Sauerstoff aktivieren, im Maxbrunnenwasser aber das Verhältnis der Äquivalente Ferro-Jon zu $(AsO_3)'''$-Jon 0,1:0,53 ist[5]), und ferner ein Äquivalent $(AsO_3)'''$ zur Oxydation zu $(AsO_4)'''$ $^2/_3$ Äquivalente Sauerstoff gebraucht, dürfte nicht alle, sondern nur etwa der siebente Teil der vorhandenen arsenigen Säure durch Sauerstoffübertragung oxydiert werden; es scheint demnach, daß Ferrobikarbonatlösungen quantitativ wesentlich anders den Sauerstoff aktivieren, als die von *Manchot* bei seinen Versuchen benutzten Ferrosalze.

Da mir die Entscheidung dieser Frage für alle Ferrobikarbonat enthaltenden Quellen von Wichtigkeit zu sein scheint, will ich an anderer Stelle über dahin zielende Versuche berichten.

Herr stud. chem. *H. Bart* hat mich bei den vorliegenden Untersuchungen mit großem Eifer unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

---

[1]) Vergl. *Manchot*, loc. cit. (S. 450).

[2]) *R. Luther* u. *N. Schilow*, Ztschr. f. physik. Ch. **46**. [1903]. 777.

[3]) *N. Schilow*, Ztschr. f. physik. Ch. **42**. [1903]. 641 und Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **36**. [1903]. 2735. — [4]) loc. cit. — [5]) cf. S. 444 u. 445.

Digitized by Google

Bemerkung bei der Korrektur.

Während des Druckes dieser Abhandlung erschien das unter Mitwirkung des Kaiserlichen Reichs-Gesundheitsamts bearbeitete „Deutsche Bäderbuch“ (Verlag von J. J. Weber, Leipzig 1907), welches für alle deutschen, therapeutisch benutzten Mineralquellen namentlich die analytischen Daten, authentisch und auf moderner chemischer Grundlage vergleichbar umgerechnet, enthält.

Da in Deutschland bis jetzt stark arsenhaltige Quellen nicht bekannt waren, behält auch nach Erscheinen des „Bäderbuchs“ die auf S. 448 u. 449 dieser Abhandlung zu Vergleichszwecken gegebene Tabelle im wesentlichen ihre Gültigkeit. Auch nach dem „Bäderbuch“ ist nächst der Maxquelle in Dürkheim (mit 17,4 mg As_2O_3 in 1 Liter) die arsenreichste deutsche Quelle die Eugensquelle in Cudowa (mit 1,7 mg $(HAsO_4)''$-Jon = 1,2 mg As_2O_3 in 1 Liter).

Im „Deutschen Bäderbuch“ ist vorgeschlagen, den Arsengehalt von Mineralquellen auf das Hydroarsenat-Jon, $(HAsO_4)''$, umzurechnen; dies erscheint mir bei solchen Quellen, die wie die Dürkheimer Maxquelle tatsächlich die Jonen der arsenigen- und nicht die Jonen der Arsensäure enthalten, unzweckmäßig, da eine derartige Berechnungsweise den natürlich vorliegenden Verhältnissen nicht entspricht.

Im „Bäderbuch“ wird in Bezug auf die Temperatur der Quellen ein Unterschied zwischen „geologischer“ und „balneologischer“ Therme gemacht. Während man geologisch jede Quelle, deren Temperatur das Jahresmittel der Umgebung überschreitet, als Therme bezeichnet, ist von der das „Bäderbuch“ herausgebenden Kommission beschlossen worden, nur solche Quellen als „warme Quellen“ zu bezeichnen, deren Temperatur 20° übersteigt. Die Dürkheimer Maxquelle mit einer Temperatur von 19,5° wäre demnach geologisch als „Therme“, balneologisch dagegen als „kalte Quelle“ zu bezeichnen.[1])

[1]) Im „Deutschen Bäderbuch“ ist die Temperatur der „Maxquelle“ falsch zu 15,5° angegeben; die Quelle hat eine Temperatur von 15,5° R. = 19,5° C. (*Phil. Rust*, 18. u. 19. Jahresbericht d. Pollichia [1861]. S. 4); meine Messungen bestätigten diese Angabe. — Ferner weicht im „Bäderbuch“ bei der umgerechneten Wiedergabe der *Bunsen*'schen Analyse der „Maxquelle“ (Poggend. Annal. **113**. [1861]. 358. der Eisengehalt wesentlich von der *Bunsen*'schen Originalangabe ab. *Bunsen* gibt 0,00840 g Ferrohydrokarbonat in 1000 Teilen an; im „Bäderbuch“ steht 0,00935 g Ferrohydrokarbonat in 1 kg Mineralwasser.

Heidelberg, Februar 1907.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Digitized by Google

Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Myxosporidien.

Von

Dr. Olaw Schröder.

Als ich mich im September und Oktober des vorigen Jahres etwa sechs Wochen auf der zoologischen Station zu Rovigno (Istrien) aufhielt, hatte ich mir neben anderem auch vorgenommen, mich nach einem zum Studium der Sporenbildung gut geeigneten Myxosporidienmaterial umzusehen. Schon in den ersten Tagen fand ich in der Gallenblase von Seepferdchen (Hippocampus guttulatus *Cuvier*) eine Sphaeromyxaart, die mir hierzu günstig erschien. Alle von mir untersuchten Seepferdchen waren mit diesem Parasiten infiziert, von dem oft sechs bis acht Exemplare in einer Gallenblase gefunden wurden. Nach meiner Rückkehr nach Heidelberg konnte ich die Art als Sphaeromyxa labrazesi *Laveran* et *Mesnil* (1900, C. R. de la société de Biologie, T. 52, p. 380—382) bestimmen.

In Rovigno beschränkte ich mich darauf, die Parasiten lebend zu betrachten, und da es mir bald klar war, daß das Studium von gut fixierten und gefärbten Exemplaren ergebnisreicher sein würde, so suchte ich eine geeignete Fixierungsmethode zu finden. Die besten Resultate erzielte ich mit *Hermann*'scher und *Flemming*'scher Flüssigkeit, besonders aber mit einem Gemisch aus gleichen Teilen von konzentrierter Sublimatlösung und absolutem Alkohol. In diese Flüssigkeiten wurden die herauspräparierten Gallenblasen gelegt und dann mit einer feinen Schere angeschnitten, um ein besseres Eindringen zu ermöglichen. Nach genügend langer Zeit wurden die Stücke gut mit Wasser, resp. erst mit Jodalkohol, Alkohol 50% und dann mit Wasser ausgewaschen, die Parasiten ganz aus den Gallenblasen herauspräpariert, und mit feinen Pinseln flach ausgebreitet.

Diese Methode hat vor der sonst üblichen, die Myxosporidien mit der Gallenflüssigkeit auf den Objektträger zu bringen und zu

Digitized by Google

fixieren, den Vorzug, daß man die auf der Oberfläche der Parasiten anhaftende, durch die Fixierungsflüssigkeit gefällte Galle durch das Abpinseln entfernt und dadurch klarere Präparate erhält. Zur Färbung der so präparierten Exemplare verwandte ich nach mehrfachen Versuchen mit anderen Mitteln mit gleich gutem Erfolg eine schwache Lösung von *Delafields* Hämatoxylin oder Hämatoxylin-chromsaures Kali. Außer Präparaten von ganzen Tieren wurden auch Schnittserien in verschiedener Dicke hergestellt. Hierbei wurde die ganze Gallenblase mit den Parasiten eingebettet. Die Schnitte wurden auf verschiedene Art gefärbt.

Da ich in einer bald erscheinenden Abhandlung genauer auf die Literatur und auf Vergleiche mit verwandten Arten einzugehen gedenke, will ich mich hier hauptsächlich auf die Schilderung meiner eigenen Beobachtungen beschränken.

Der Körper von Sphaeromyxa labrazesi ist flach scheibenförmig. Meist ist die Scheibe annähernd kreisrund, und besitzt einen schwach gelappten Rand; doch konnte ich bei den jüngsten von mir gefundenen Exemplaren einen ganz unregelmäßigen Umriß mit breiten pseudopodienartigen Fortsätzen beobachten. Der Scheibendurchmesser der größten Exemplare betrug ½ cm, während die kleinsten etwa 1 mm Durchmesser hatten. Die Dicke der Körperscheibe betrug nur 25—40 μ; nur bei den kleinsten Exemplaren noch weniger.

Betrachtet man ein lebendes Exemplar mit starker Vergrößerung, so sieht man, daß unter der ganzen Körperoberfläche eine etwa 2 μ dicke, anscheinend hyaline Schicht liegt, die besonders deutlich am Rande der Körperscheibe als Saum zu erkennen ist. Nach innen von dieser Schicht folgt ein vacuoläres Plasma, dessen Vacuolen am Rand der Scheibe 1—2 μ groß sind, sonst aber einen Durchmesser von etwa 6—8 μ besitzen. In den Knotenpunkten der Vacuolenwände finden sich die meist zahlreichen einzelnen Kerne, während in den Vacuolenwänden kleine stark brechende Granula verteilt sind. Außerdem liegt in dem vacuolären Plasma meist eine sehr große Menge von Pansporoblasten.

Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir die äußere Körperschicht, in welcher Granula und Kerne fehlen, als Ectoplasma, die vacuoläre Masse des Körpers als Entoplasma auffassen, wie es auch von früheren Beobachtern geschehen ist. Färbt man indessen ein ausgebreitetes Exemplar oder einen Schnitt, so erkennt man

Digitized by Google

mit ziemlicher Deutlichkeit, daß die von uns als Ectoplasma angesprochene dünne Außenschicht aus einer einzigen Lage radiär gestellter feiner Waben besteht, also vollkommen einem Alveolarsaum entspricht. Diese Tatsache steht jedoch der Auffassung der Außenschicht als Ectoplasma durchaus nicht entgegen.

Auf der Oberfläche des Ectoplasmas finde ich auf allen konservierten Exemplaren einen sehr feinen, kaum 1 μ hohen zottenartigen Besatz, den ich auch bei einigen lebenden Exemplaren beobachtet hatte. Da er mir bei anderen lebenden Exemplaren nicht aufgefallen war, so kann ich nicht mit Sicherheit angeben, ob er immer vorhanden ist.

Die an das Ectoplasma stoßenden Vacuolenwände des Entoplasmas sind senkrecht zur Oberfläche gestellt, ebenso wie die Wände der Vacuolen, welche einen Pansporoblasten umgeben (siehe Fig. 6). Hierin entsprechen sie also vollkommen den Gesetzen einer Wabenstruktur im Sinne *Bütschlis*. Dennoch sind sie nicht mit eigentlichen Waben zu identifizieren, da in den Wänden und Knotenpunkten der Vacuolen die eigentliche feine Wabenstruktur zu erkennen ist, worauf schon *Doflein* (1898, Zoologische Jahrbücher, Abteilung für Anatomie und Ontogenie der Tiere, Bd. XI) hingewiesen hat.

Im Entoplasma liegen bei den kleinsten von mir gefundenen Exemplaren in weiten Abständen einzelne Kerne und nur wenige Entwicklungsstadien von Sporen. Große Individuen enthalten dagegen zahllose Kerne und Pansporoblasten. Schon *Doflein* ist die verschiedene Größe der im Plasma verstreuten Kerne aufgefallen. Als ich diesem Punkte besondere Aufmerksamkeit schenkte, gelang es mir, zwei typisch verschiedene Kernarten festzustellen, die bei guten Präparaten nicht untereinander verwechselt werden können. Erstens finden sich kleine Kerne von etwa 1½—2 μ Durchmesser. Diese liegen in den Kanten der Vacuolen und sind häufig von einer kugeligen Plasmazone umgeben (Fig. 1, s. S. 460). Bei stark gefärbten Präparaten erscheinen sie ganz dunkel und außer einer kleinen Vacuole (Fig. 3) lassen sie keine feineren Einzelheiten erkennen. Auf schwächer gefärbten Präparaten (Fig. 5n) sieht man außer der Vacuole zahlreiche Chromatinkörnchen, die oft so dicht liegen, daß sie das Kerngerüst, auf dem sie verteilt sind, verdecken; auch eine Kernmembran ist vorhanden. Diese Kerne teilen sich, wie Fig. 2 zeigt, in einer Weise, die sich nicht genau feststellen ließ. Die

Digitized by Google

Teilhälften scheinen gleich darauf sich wiederum zu teilen und so fort, bis oft ein Haufen von zahlreichen derartigen Kernen (Fig. 5n) zusammenliegt. Diese Art der Teilung macht beinahe den Eindruck eines Zerfalles in zwei Kernhälfen. Eine typische Mitose ist es keineswegs, da unter den sehr zahlreich beobachteten Teilungsstadien nichts gesehen wurde, was eine derartige Annahme berechtigte.

Die zweite Kernart (Fig. 4 u. 5N) hat eine Größe von 3—5 μ. Die Kerne haben eine Membran, ein alveoläres Kerngerüst, in dessen Kanten, besonders unter der Kernmembran, die Chromatingranula verteilt sind. Außerdem lassen sie ein heller gefärbtes Binnenkörperchen und eine Vacuole erkennen. Die kleineren Exemplare dieser Kernart liegen oft dicht unter der Ectoplasmaschischt und sind dann von einer schmalen Plasmazone umgeben. Die größeren dagegen rücken ins Innere des Körpers und sammeln um sich eine bedeutendere unregelmäßig gestaltete Plasmamasse (Fig. 4 und 5N). Diese Stadien, die mit den auf Figur 1 dargestellten der kleinen Kerne (n) nicht zu verwechseln sind, gleichen in ihren Umrissen etwa einer einkernigen Amöbe. Die Teilung dieser Kerne (N) verläuft deutlich mitotisch. Wenn ich auch die feineren Vorgänge noch nicht feststellen konnte, so fanden sich doch viele Stadien, in denen die Chromatingranula sich zu einem Faden aufreihten; andere Stadien (Fig. 4b) enthielten einen gleichmäßigen Chromatinfaden, und schließlich konnte ich Bilder wie Figur 4c beobachten. Ich werde im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung noch einmal auf diese Teilungsfiguren zurückkommen.

In diese großkernigen, amöbenähnlichen Stadien tritt nun einer der kleinen dunklen Kerne ein. Dies geschieht dadurch, daß die kleinen Kerne aus den Kernanhäufungen (Fig. 5n) austreten und sich im Protoplasma verteilen, bis sie mit einem der großkernigen Stadien zusammentreffen. Sehr oft findet man um die Haufen der kleinen Kerne auch direkt Ansammlungen der großkernigen Plasmaansammlungen. Ist ein kleiner Kern eingetreten, so bilden die Wände der angrenzenden Vacuolen eine Art Hülle um die jetzt zweikernige Plasmaansammlung, den jungen Pansporoblasten. In andern Fällen wird die Hülle erst etwas später, wenn die Kernzahl auf drei oder vier gestiegen ist, gebildet. Jedenfalls steht es fest, daß die erste Anlage der Pansporoblasten stets durch das Zusammentreten zweier un-

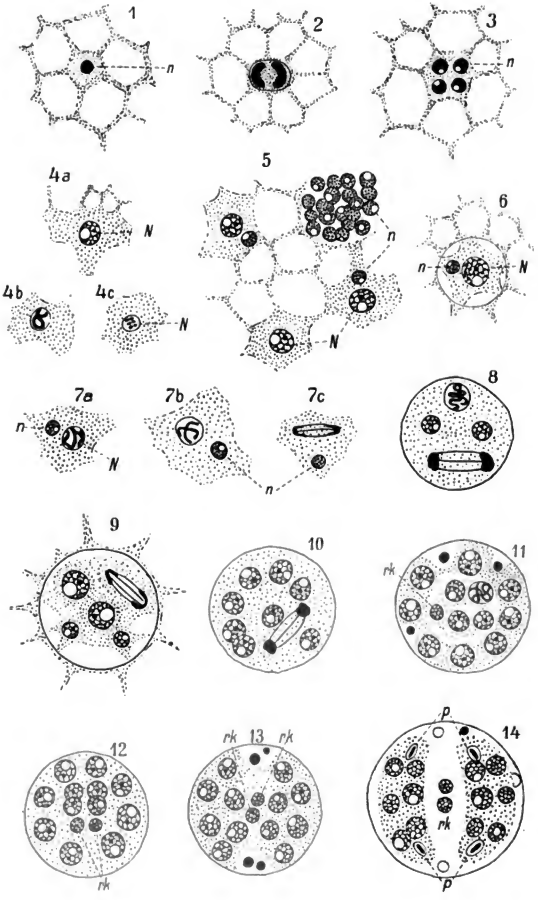
Digitized by Google

gleicher Kerne gebildet wird, die aber nicht miteinander verschmelzen. Die folgenden Bilder zeigen, daß der kleine Kern etwas wächst und dem größeren ähnlicher wird. Zugleich bereitet sich der große Kern zur mitotischen Teilung vor (Fig. 7). Bald darauf teilt sich auch der kleine Kern mitotisch, ehe er annähernd die Größe des großen erreicht hat. In dem so entstehenden vierkernigen Stadium ist es oft noch möglich, die Nachkommen des großen und des kleinen Kernes zu unterscheiden; ehe jedoch eine weitere Teilung erfolgt, wachsen die vier Kerne zu gleicher Größe heran und nehmen ein vollkommen gleiches Aussehen an.

Bevor ich die weitere Entwicklung schildere, will ich noch kurz auf die Kernteilung eingehen. Vor allem ist es auffallend, daß die kleinen Kerne, sobald sie in den Pansporoblasten liegen, sich genau so auf mitotischem Wege teilen, wie die großen Kerne; und die Tatsache läßt vermuten, daß auch die frühere schnelle Teilung als eine abgekürzte Mitose aufzufassen ist. Die Teilungsart der Kerne in Pansporoblasten wird eingeleitet durch Aneinanderreihung der Chromatingranula zu einem ziemlich langen, gewundenen, dicht unter der Kernmembran liegenden Faden. Bald darauf sind die einzelnen Chromatingranula nicht mehr zu unterscheiden (Fig. 7a, 8 und 11). Ferner findet man Bilder wie Figur 7b, wo zwei Chromatinschleifen vorhanden sind, und ferner Teilungsspindeln, wie auf 7c, 9, 8 und 10 dargestellt. Darauf sieht man die Teilungshälften sich auflockern und zu neuen Kernen heranwachsen. Wenn ich nun auch Bilder wie Figur 7b mehrfach gesehen habe, so will ich doch nicht mit Sicherheit behaupten, daß die Anzahl der Chromosomen stets zwei beträgt. In einem Falle glaube ich drei derartige Schleifen gesehen zu haben und auf dem, in Figur 4c dargestellten Stadium waren anscheinend sechs kleine Chromosomen vorhanden. Leider waren in meinen Präparaten diese Stadien der Äquatorialplattenbildung selten und wegen ihrer Lage nicht immer mit wünschenswerter Deutlichkeit zu erkennen.

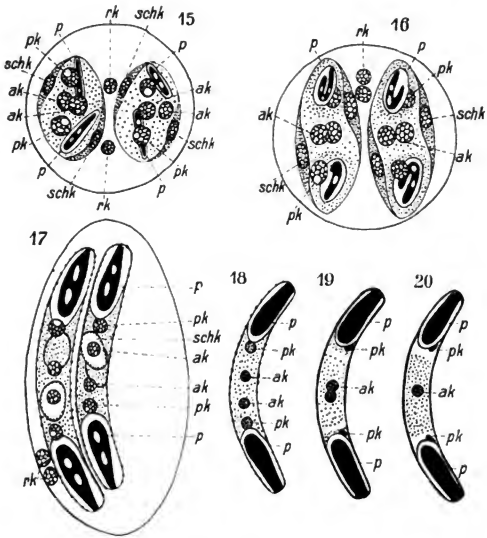
Von den vierkernigen Stadien an vermehrt sich die Kernzahl weiter, bis sie vierzehn beträgt. Von allen Kernzahlen finden sich in meinen Präparaten viele Beispiele. Man kann häufig beobachten, daß sich um die einzelnen Kerne eine sich etwas dunkler färbende, anscheinend dichtere Plasmazone absondert, wie es auf Figur 9 angedeutet wurde. Auf Stadien mit

Digitized by Google



Digitized by Google

dreizehn oder vierzehn Kernen fällt folgendes auf. Meist sieht man deutlich, daß acht Kerne peripher liegen, die übrigen fünf (Fig. 11) resp. sechs (Fig. 12) dagegen in der Mitte, in einer manchmal vom peripheren Plasma deutlich getrennten Plasmamasse (Fig. 11). Von den sechs mittleren Kernen sind zwei kleiner (Fig. 12rk). Wie aus Figur 11 hervorgeht, wo erst



ein solch kleiner Kern vorhanden ist, dagegen ein großer Kern sich zur Teilung anschickt, gehen also die kleinen Kerne aus der letzten Teilung zweier der großen, vier mittleren Kerne hervor. Es sind die späteren Restkerne, die nicht so schnell heranwachsen als ihre Schwesterkerne und bald ausgestoßen werden.

In dieser Zeit treten im Plasma mehrere sich intensiv färbende Kugeln auf (Fig. 11, 13 und 14), die anscheinend aus den peripheren Kernen austreten. Zuerst glaubte ich, es seien die Anlagen der Polkapseln, doch sah ich bald meinen

Digitized by Google

Irrtum ein, da die Kugeln sogleich aus dem Plasma in den Hohlraum des Pansporoblasten ausgestoßen werden, dann größer und heller werden und schließlich verschwinden. Die größte Anzahl von solchen Kugeln, die ich beobachten konnte, betrug fünf. Da sie jedoch nicht zu gleicher Zeit auftreten, und einige schon beinahe verschwunden sind, während andere sich noch dunkel färben, so glaube ich, daß alle acht peripheren Kerne derartige Kugeln ausstoßen. Wie dieser Vorgang aber zu erklären ist, vermag ich vorerst nicht zu sagen.

Inzwischen tritt nun im Pansporoblasten die Trennung in zwei Sporoblasten (Fig. 13) ein, wobei die beiden an ihrer geringen Größe leicht kenntlichen Restkerne (rk) in der Mitte liegen bleiben, während je zwei der großen mittleren Kerne in einen Sporoblasten wandern, der dann also im ganzen sechs Kerne enthält. Bald darauf bilden sich die Anlagen der Polkapseln als spindelförmige, von einer Vacuole umgebene Gebilde (p). Wie auf Figur 15 gezeichnet, wachsen sie später in die Länge, wobei sich die Vacuole entsprechend streckt.

Die Sporoblasten haben inzwischen spindelförmige Gestalt angenommen und ihre Kerne lassen eine bestimmte Anordnung erkennen. In jedem Sporoblasten haben die zwei aus der zentralen Partie des Pansporoblasten übergetretenen Kerne (Fig. 15ak) ihre Lage in der Mitte gefunden. Zwei der vier früher peripheren Kerne (pk) liegen neben den Polkapselanlagen, und zwei Kerne (schk) bilden mit ihrer deutlich gesonderten Plasmazone die Hülle der Sporoblasten resp. der jungen Sporen.

Ein etwas weiteres Stadium zeigt Figur 16. Die Spindelgestalt der Sporoblasten ist gestreckter. Die Polkapselanlagen (p) haben sich hakenförmig zurückgebogen, und die sie umgebenden Vacuolen haben sich vergrößert. Um sie und den zugehörigen Polkapselkern (pk) herum sondert sich eine dichtere Plasmazone ab. Die mittleren Kerne (ak) des späteren Amöboidkeims haben jetzt weder einen Binnenkörper noch eine Vacuole. Die länglichen Schalenkerne (schk) haben an Größe zugenommen. Ihre Chromatingranula liegen fast alle unter der Kernmembran, so daß die Kerne ein hohles Aussehen erhalten. Eine Vacuole und ein Binnenkörper ist auch bei ihnen nicht mehr vorhanden.

Beim weiteren Heranreifen strecken die Sporoblasten sich in die Länge (Fig. 17) und nehmen bereits eine den reifen Sporen ähnliche Gestalt an. Die Polkapselanlagen haben sich ganz zu-

Digitized by Google

rückgebogen, bis ihre beiden Enden zusammenstoßen. In reiferen Stadien sieht man an ihrer Stelle einen birnförmigen Körper, die eigentliche Polkapsel. Ob diese durch Verwachsung der beiden Schenkel der Polkapselanlagen entstanden zu denken ist, wie es der Anschein glauben läßt, oder ob der bisher als Polkapselanlage (p) bezeichnete wurstförmige Körper als Anlage des Spiralfadens zu erklären ist, um den später die Polkapsel ausgeschieden wird, wage ich noch nicht zu entscheiden. Die umgebende Vacuole ist keinesfalls als die eigentliche Kapsel anzusehen, da sie auch noch bei den reifen Sporen die ausgebildete Polkapsel einschließt.

Auf dem in Figur 17 dargestellten Stadium ist ferner bemerkenswert, daß die Schalenkerne (schk) stark aufgequollen erscheinen. Von einer Kernstruktur ist nichts mehr zu erkennen, vielmehr haben die Kerne ein vacuolenartiges Aussehen angenommen. Nur die Kernmembran und ihr anhaftende feine Granula sind noch erkennbar. Dagegen hat sich um jede Spore eine noch dünne Schale gebildet, auf welcher in verschiedenen Abständen Körnchen verteilt sind. Da auf Figur 17 die Sporen von einer der Schalenflächen, gegen Figur 16 also um 90° gedreht, zu sehen sind, so ist je ein Schalenkern in der dem Beschauer zugekehrten Schalenhälfte und der andere in der abgekehrten Schalenhälfte liegend zu denken. Die Kerne des Amöboidkeims (ak) und der Polkapseln (pk) haben sich nun in einer Reihe angeordnet und ihre Größe hat abgenommen.

Das Heranreifen der Sporen ist charakterisiert durch Verschwinden der Schalenkerne Kleinerwerden der Amöboidkeimkerne (ak) und Polkapselkerne (pk) sowie der ganzen Spore. Diese ist auf Stadien, wie eines in Figur 17 dargestellt ist, etwa 28—30 μ lang; auf Stadien, wie sie Figur 18 zeigt, nur noch 22—25 μ lang bei einer Breite von 3 μ. Die Schalen sind immer noch nicht ganz vollendet und weisen noch die Körnelung auf. Die vier jetzt vorhandenen Kerne liegen noch in einer Reihe.

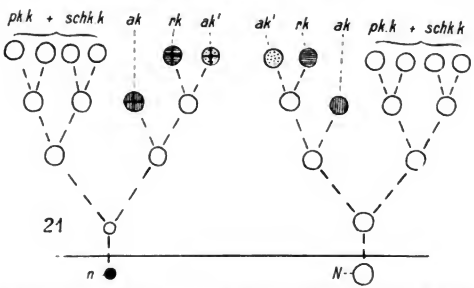
Figur 18 stellt eine fast reife Spore dar. Die Schalenbildung ist nunmehr vollendet und auch die 8—9 μ langen Polkapseln haben ihre endgültige Gestalt und Größe angenommen. Bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure schnellt der ziemlich dicke Polfaden, der etwa halbe Sporenlänge hat, heraus. Das Plasma hat sich in der Spore in eine mittlere, die beiden Amöboidkeimkerne (ak) enthaltende Masse, und zwei den Polkapselkernen (pk)

Digitized by Google

angehörende Massen geteilt. Die Polkapselkerne (pk) haben ganz bedeutend an Größe abgenommen und sind in den Winkel zwischen Polkapsel und die Wand der konkaven Sporenseite gerückt. Ihre Gestalt ist nicht mehr kugelig, sondern kappenförmig bis halbmondförmig und an der Polkapselseite abgeflacht. Sie färben sich intensiv und lassen keinen feineren Bau mehr erkennen. Die Sporen liegen meist auch jetzt noch zu zweien im Pansporoblasten, in dem auch noch die Restkerne zu erkennen sind, doch findet man Sporen in diesem Stadium manchmal auch schon herausgetreten und frei in der Gallenblase liegen.

Die weiteren Vorgänge betreffen die Kerne des Amöboidkeimes. Diese haben eine Größe von nunmehr 2 μ erreicht, färben sich dunkler und lassen auch kaum noch einen feineren Bau wahrnehmen. Sie rücken einander immer näher und verschmelzen schließlich (Fig. 19 u. 20). Auch diese Stadien kann man noch im Myxosporid finden, häufiger aber sind sie bereits ausgestoßen worden.

Das zuletzt geschilderte Verschmelzen der beiden Kerne des Amöboidkeimes ist unzweifelhaft als Copulation aufzufassen. Ferner ist die Annahme berechtigt, daß jeder der beiden Kerne einem andern der beiden zuerst zur Bildung des Pansporoblasten zusammengetretenen Kerne (siehe Figur 4—6) entstammt. Außerdem erklärt sich hiermit die Restkernbildung des einen Kernes jeder Spore als Reductionsvorgang vor der Copulation.



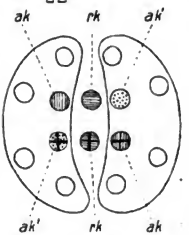
Die Kerne oberhalb der Linie sind im Pansporoblast liegend zu denken.

Zur besseren Erläuterung der Kernteilung möge das vorstehende Schema (Fig. 21) dienen. N und n stellen den großen

Digitized by Google

und den kleinen Kern vor, die sich zu einem Pansporoblasten vereinen und sich mitotisch teilen. Die besonders gezeichneten Kerne stellen die sechs in der Mitte des vierzehnkernigen Pansporoblasten (Fig. 11—13) liegenden Kerne vor. Zwei von ihnen sind, wie wir sahen, als Restkerne (rk) aus der Reductionsteilung zweier von vier in der Mitte der Pansporoblasten liegenden Kernen hervorgegangen (vergl. Fig. 11—13). Die Entstehung der acht peripheren Kerne, von denen je vier zu Polkapselkernen und vier zu Schalenkernen werden, läßt sich dann nur in der im Schema angedeuteten Weise erklären. Jeder andere Teilungsmodus würde nicht die Kernzahl acht ergeben, wobei je vier gleichwertig sein müssen. Die Verteilung der Kerne in den beiden Sporoblasten veranschaulicht das Schema 22 (vergl. Fig. 13).

22



Es bleibt nun noch die Frage unbeantwortet, wie das Vorhandensein zweier Kernarten in ein und demselben Myxosporid zu verstehen ist. Dieses läßt sich zwanglos erklären, wenn wir annehmen, daß entweder zwei der in einer Gallenblase vereinten Myxosporidien konjugieren, indem sie sich aneinanderlegen und ein Kernaustausch zwischen beiden stattfindet, oder aber, daß zwei oder mehrere Individuen vollständig miteinander verschmelzen. In beiden Fällen würde noch eine andere Frage entstehen: Sind vor der Conjugation oder Verschmelzung schon die beiden Kernarten in den Individuen ausgebildet, oder tritt die Kerndifferenzierung erst nachher ein? Auf jeden Fall muß die Zahl der kleinen Kerne anfangs gering sein, da erst durch die schnelle Vermehrung eine den großen Kernen gleiche Anzahl gebildet wird.

Nach dem soeben Mitgeteilten und in Zusammenhang mit unsern bisherigen Kenntnissen stellt sich der Entwicklungskreis einer Sphaeromyxaart folgendermaßen dar. Aus den reifen Sporen schlüpft im Darm des Wirtstieres der einkernige Amöboidkeim als junges Myxosporid aus und gelangt auf noch unbekanntem Wege in die Gallenblase. Inzwischen wird er größer und seine Kernzahl vermehrt sich. Wenn er eine gewisse Größe erlangt hat, kann eine Vermehrunug durch Knospung (*Cohn* bei Myxi-

Digitized by Google

dium lieberkühni) oder Zweiteilung (*Laveran* und *Mesnil* bei Myxidium lieberkühni) stattfinden. Darauf findet zwischen zwei Exemplaren eine Conjugation oder aber eine Verschmelzung zweier oder mehrerer Individuen statt. Inzwischen haben sich die Kerne in große und kleine differenziert und durch das Zusammentreten von zwei aus verschiedenen Individuen stammenden Kernen ist der Anstoß zur Pansporoblastenbildung gegeben, deren Verlauf oben geschildert wurde, und die mit der Ausstoßung der reifen Sporen endigt. Hiermit schließt sich der Entwicklungskreis.

Die hauptsächlichen Ergebnisse meiner Untersuchungen liegen in dem Nachweis geschlechtlicher Vorgänge im Entwicklungskreis der Myxosporidien und in den genaueren Angaben über Bildung von Pansporoblasten und Sporen, besonders in Hinsicht auf die Anzahl der Kerne. Ein genaueres Eingehen auf die bisherigen Anschauungen, sowie Vergleiche mit verwandten Sporozoen behalte ich mir für meine bald erscheinende ausführliche Abhandlung vor.

Heidelberg, im Februar 1907.

Digitized by Google

Einleitende Ansprache und Begrüßung durch den Vorsitzenden Prof. v. Rosthorn.[1]

Im Herbste des abgelaufenen Jahres war seit der Gründung unseres Vereins ein halbes Jahrhundert verflossen, und es geziemt sich zweifellos, in unserem Alltagsgetriebe einzuhalten und dieses historischen Momentes zu gedenken.

Den Traditionen gemäß hat der Vorstand beschlossen, von jeder größeren Feierlichkeit sowie auch von der sonst bei derartigen Gelegenheiten üblichen Ernennung von Ehrenmitgliedern völlig abzusehen, und sich auf die Abhaltung einer besonderen Sitzung, welche allerdings ein eigenes Gepräge erhalten sollte, zu beschränken. Bei dieser internen, schlichten Feier sollte zunächst durch einen kurzen Rückblick die Tätigkeit des Vereines während dieser 50 Jahre geschildert werden. Unser derzeitiger Schriftführer hat sich dieser Aufgabe in bereitwilliger Weise unterzogen. Ferner war man bestrebt, da der Verein aus einer naturhistorischen und medizinischen Sektion sich zusammensetzt, auch dieser Zweiteilung gerecht zu werden und bei der Wahl der Vorträge Vertreter beider Sektionen zu Wort kommen zu lassen. Leider hat die Appellation an eine Reihe unserer hervorragendsten und ältesten Mitglieder versagt; es ist aber schließlich doch gelungen, Zusagen aus beiden Lagern zu erhalten, und dürfen wir es nicht verabsäumen, allen Jenen, welche die Mühe nicht gescheut haben, unser bescheidenes Fest durch ihre Beiträge zu verschönen, zu Beginn der heutigen Tagung unsern besten Dank zu sagen. So zunächst Herrn Geheimrat *Quincke*, der wie allezeit sich sofort in den Dienst der Sache stellte und uns heute in einem kurzen Vortrage über das Wesen der drahtlosen Telegraphie orientieren will. Aus der Reihe der Kliniker wird Herr Prof. *Nißl* das Wort ergreifen. Wir begrüßen diese Wahl auf das freu-

[1]) In der Festsitzung zur Feier des 50jährigen Bestandes des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg am 19. Januar 1907.

Digitized by Google

digste, da wir jene medizinische Disziplin, welche sich mit den komplizierten Funktionen unseres edelsten Organes beschäftigt, für einen ganz besonders anziehenden Gegenstand halten und das Gebiet der Psychiatrie gerade während des zu erörternden Zeitraumes so wesentliche Wandlungen durchzumachen hatte. Als eines der ältesten Bindeglieder zwischen Naturwissenschaft und praktischer Medizin galt von jeher die Anatomie. Die anatomische Präparation war es vor allem, welche die Methodik naturwissenschaftlichen Denkens auf die durch Jahrtausende hindurch in rein dogmatischer Weise fortdozierte, scholastische Medizin zuerst übertragen ließ. Und so baten wir auch einen Vertreter dieser Wissenschaft, uns aus dem reichen Schatze des nunmehr durch die vergleichende Anatomie, Histologie, Entwickelungsgeschichte und Entwickelungsmechanik enorm erweiterten Arbeitsfeldes auch etwas darzubieten. Herr Prof. *Braus* war so gütig, dieser Bitte zu entsprechen.

Es gehört zu den Pflichten des Vorsitzenden, alle, die sich eingefunden haben, um die Erinnerung an die Entstehung unseres Vereines in würdiger Weise zu begehen, zu begrüßen, und ihnen für ihr zahlreiches Erscheinen zu danken. Ganz besonderen Anlaß zu einer speziellen Begrüßung ist uns aber durch die Anwesenheit eines der Gründer des Vereines gegeben. Hochgeachtet und allgemein verehrt, andauernd lebhaftes Interesse für das allgemeine Wohl wie für den wissenschaftlichen Fortschritt bekundend, weilt noch in unserer Mitte, gleich körperlich und geistig rüstig und frisch, Herr Medizinalrat Dr. *Mittermaier*. Ihn wollen wir als Einen, der uns noch aus den alten Zeiten des Vereines zu berichten vermag, ganz besonders feiern. Wir bitten ihn bei dieser Gelegenheit, uns auch weiterhin durch eine gleich ausdauernde Teilnahme an unserem Vereinsleben zu erfreuen und wünschen ihm für weitere ungezählte Jahre ungetrübtes Wohlsein und gleiche Andauer seiner geistigen Regsamkeit. Besondere Freude bereitet es uns, als Vertreter der Unterrichtsbehörde Herrn Geh. Oberregierungsrat Dr. *Böhm*, welcher die Mühe nicht gescheut hat, unserer Einladung Folge zu leisten, in unserer Mitte begrüßen zu dürfen. Es darf hierbei nicht verabsäumt werden, dem Ministerium für die wohlwollende Unterstützung der Vereinsinteressen öffentlich Dank zu sagen. Desgleichen begrüßen wir unser verehrtes akademisches Oberhaupt Se. Magnifizenz Geh. Kirchenrat Prof. Dr. *Troeltsch* in ganz besonders herzlicher Weise.

Digitized by Google

Und nun, bevor wir zur Tagesordnung übergehen, gönnen Sie mir nur wenige Minuten Zeit für einige einleitende Bemerkungen. Gerne würde ich mich gerade an dieser Stelle und am heutigen Tage dazu aufschwingen, um als Vertreter einer praktischen Disziplin der Naturwissenschaft und ihrer Bedeutung für die Gesamtmedizin ein begeistertes Loblied zu singen. Hat sie doch der Stagnation, durch welche die alte, rein empirische Medizin charakterisiert war, ein definitives Ende bereitet. Das meiste jedoch, was über diese Beeinflussung zu sagen wäre, ist schon von einer Reihe unserer Geistesheroen des verflossenen Jahrhunderts in vollendetster Weise zum Ausdruck gebracht worden. Ich könnte daher nur oft Erörtertes hier wiederholen. Auch war, als unser Verein gegründet wurde, der ursprüngliche Bann ja zum größten Teile schon gebrochen und der befruchtende Einfluß bereits in vollster Blüte. Es schien mir eher geboten, eine Darstellung des weiteren Aufschwunges auf medizinischen Gebieten, speziell im naturwissenschaftlichen Sinne, für das abgelaufene, halbe Säkulum zu versuchen und die Leistungen in retrospektiver Weise einer entsprechenden Kritik zu unterwerfen. Vor einer solchen Aufgabe jedoch mußte einem bange werden! Ist man denn bei der enormen Arbeitsteilung, welche in den letzten Jahrzehnten Platz gegriffen hat, überhaupt noch imstande, eine solche kritische Übersicht über das Gesamtgebiet zu verfassen? Hat man auch, als der jüngeren Generation angehörend, den Werdeprozeß in den einzelnen Disziplinen auch so zu verfolgen vermocht, daß man ein einigermaßen richtiges Urteil abzugeben imstande wäre über das, was damals war? und das, was daraus geworden ist? Viel zutreffender und wertvoller schien mir, derartige Rückblicke aus dem Munde einiger unserer anerkannt hervorragendsten Fachvertreter zu vernehmen, aus dem Munde von Männern, welche zur Gründungszeit unseres Vereines mit ihrer eigenen Entwickelung einsetzten und an dem weiteren Ausbau wesentlichen Anteil genommen haben. Einige derselben, welche mir derartige Vermächtnisse brieflich zu übermitteln die besondere Güte hatten, lasse ich selbst sprechen.

Damit das Reizvolle in der skizzenhaft hingeworfenen Darstellung und in der hierdurch gewonnenen Momentaufnahme der Persönlichkeit nicht gestört werde, sind dieselben möglichst wenig geändert worden.

Digitized by Google

Altmeister **Hering** schreibt:

Seit nahezu 50 Jahren doziere ich selbst Physiologie und mit den Änderungen der Physiologie in diesem Zeitraume habe ich mich selbst verändert, ohne recht zu wissen wie. Man muß außerhalb einer Wissenschaftsperiode stehen, um ihre Fortschritte bezw. Rückschritte richtig aufzufassen. Nach meiner Auffassung sind nur hunderte kleiner Fortschrittchen gemacht worden. Auf die Fernerstehenden macht deren Gesamtergebnis vielleicht den Eindruck eines großen Fortschrittes. Wer selbst mit vorwärts getrippelt ist, hat nur immer die Hemmnisse und Schwierigkeiten des Fortschrittes gespürt und glaubt kaum von der Stelle gekommen zu sein.

Ein großer Teil physiologischer Arbeit ist darauf verwendet worden, sich von der grob-mechanischen Auffassung der Lebenserscheinungen frei zu machen, welche um die Mitte des vorigen Jahrhunderts epidemisch geworden war. Man kann mit Hülfe eines Taschenmessers, wenn es nur scharf genug ist, eine Tracheotomie machen und ein Leben retten, aber man darf deshalb doch nicht das Taschenmesser als Panacea betrachten.

Die Verwertung der physikalischen Methodik zu physiologischen Zwecken war durch *Ludwig, Brücke, Helmholtz, Dubois-Reymond* soweit erfolgt, daß für die nächsten Jahrzehnte nur eine Nachlese übrig war. So blieb noch die Verwertung der chemischen Methodik übrig, und auf diesem Gebiete sind in der Tat die wesentlichsten Fortschritte der Physiologie in den letzten 50 Jahren zu verzeichnen, soweit ich dies als Nichtchemiker zu beurteilen vermag. Die Ausnützung der unterdes aufgeblühten physikalischen Chemie zu physiologischen Zwecken führte zunächst zu den üblichen Übertreibungen und hat erst seit ganz kurzer Zeit in ersprießlichere Bahnen eingelenkt.

Wesentliche Fortschritte hat in diesem Zeitraume auch die Physiologie des zentralen Nervensystemes bezüglich der Lokalisierung seiner Funktionen gemacht, aber diese Fortschritte sind fast ausschließlich nicht den Physiologen von Fach, sondern den Neuropathologen und Neurohistologen zu danken. Auf das eigentliche Wesen des Geschehens in der nervösen Substanz ist dabei kein neues Licht gefallen.

Wie hier so verdankt die Physiologie auch die wichtigen neuen Aufschlüsse über die innere Sekretion zunächst den Pathologen, und wenn die physiologische Chemie neuerdings vor dem che-

Digitized by Google

mischen Geschehen im lebenden Körper etwas mehr Respekt bekommen und wenigstens hier und da die üblichen, verhältnismäßig groben, chemischen Schablonen als unzureichend erkannt hat, so ist dies wieder den Pathologen bezw. Bakteriologen zu danken.

Während die Morphologie unter dem Einflusse der Deszendenzlehre einen gewaltigen Aufschwung nahm, war lange Zeit in der Physiologie wenig von derselben zu spüren. Die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts herrschenden Könige der Physiologie waren, *Brücke* ausgenommen, mit keinem Tropfen biologischen Öles gesalbt; sie betrachteten die Physiologie als eine angewandte Physik und Chemie, und dies gilt auch von vielen ihrer Nachkommen. Erst in den letzten Jahrzehnten hat eine spezifisch biologische Auffassung des lebendigen Geschehens einigen Raum gewonnen und eine allgemeine Biologie begann sich zu entwickeln.

Die hauptsächlich von *Ludwig* begründete, vivisektorische Experimentalphysiologie hat in der Hand seiner Nachahmer mancherlei Orgien gefeiert. Daß sie neuerdings durch einen biologisch denkenden Experimentator, wie *Pawlow*, so schöne Ergebnisse gewinnen konnte, ist wieder nicht der Fachphysiologie, sondern der neueren chirurgischen Methodik zu danken.

Die Physiologie des Menschen hat also in den letzten 50 Jahren allerdings Fortschritte gemacht, diese aber zumeist ohne ihre Schuld. Auch ihre Zukunft liegt, soviel ich sehe, mehr in der Hand der Ärzte als der Fachphysiologen. —

Schmiedeberg:

Der Hauptfortschritt, den die Pharmakologie in den letzten 50 Jahren zu machen versucht hat, besteht in dem Bestreben, sich zu einer selbständigen Wissenschaft zu entwickeln. Früher unterschied man scharf zwischen Toxikologie einerseits und Arzneimittellehre oder Materia medica andererseits, während gegenwärtig immer mehr, namentlich außerhalb Deutschlands, sich die Anschauung geltend macht, daß jene beiden Disziplinen als gemeinsame Grundlage die Pharmakologie haben, welche die Wirkungen der pharmakologischen Agentien auf den tierischen Organismus ohne Rücksicht auf ihre praktische Bedeutung zu erforschen sucht und dabei eine rein biologische Wissenschaft ist, welche mit chemisch wirkenden Agentien physiologische Re-

Digitized by Google

aktionen ausführt, die dann in toxikologischer, therapeutischer oder rein physiologischer Hinsicht von Bedeutung sein können.

Auf physiologischem Gebiete bringen die letzten 50 Jahre die großartige Entwickelung der experimentellen Methodik: durch *Karl Ludwig* die Blutdruckmessung, die Bestimmung der Blutgase, die Anwendung der isolierten, überlebenden Organe, namentlich auch des Herzens, für die Erforschung der Lebensvorgänge u. a. m., von *Dubois-Reymond* die Hülfsmittel zur Erforschung der Nerventätigkeit, von *Bidder* und *C. Schmidt*, *Bischoff*, *Pettenkofer* und *C. Voit* die Begründung der Methoden der Stoffwechseluntersuchung, von *R. Bunsen* die exakte Methode der Harnstoffbestimmung. Diese ganze Methodik und ihre weitere Entwickelung sind in vollem Maße auch der Pharmakologie zugute gekommen, die ihrerseits an ihrer Vervollkommnung mitgearbeitet hat.

Nachdem das Interesse für die exakte experimentelle Forschung einmal geweckt war, gestattete es diese weit verzweigte Methodik, daß viele Hände sich an der Lösung pharmakologischer Fragen beteiligten. Es sind dabei keine großartigen, überwältigenden Entdeckungen zu verzeichnen, aber das wird möglichst ersetzt durch die Fülle der bisher Schritt für Schritt erlangten, sicher begründeten Tatsachen. Die Erforschung der Wirkungen zahlreicher Arzneimittel und Gifte, sowie anderer interessanter, chemischer Agentien auf die einzelnen Organe und Elementarorgane, auf die Ernährung und den Stoffwechsel, kurz auf alle Lebensvorgänge machen es schon gegenwärtig möglich, einerseits die von *Buchheim* vor 50 Jahren begründete, rationelle, pharmakologische Systematik fester auszubauen und andererseits die heilsamen Wirkungen der Arzneimittel sicherer zu erklären und die Indikationen für ihre Anwendung leichter zu übersehen, sowie die Schädigung durch Gifte sicherer zu bekämpfen.

Es ist zu hoffen, daß die Pharmakologie auch in Zukunft eine ruhige, stetige Entwickelung durchmachen und sich nicht fortreißen lassen wird, mit Hast und Übereilung an wenige, häufig nicht ausreichend begründete Tatsachen die weitgehendsten Schlußfolgerungen und Spekulationen zu knüpfen, wie es gegenwärtig eine nicht seltene Erscheinung auf biologischem Gebiete ist.

Als solche Arbeiten, in denen die bedeutendsten Errungenschaften auf dem Gebiete der Anatomie seit 1860 niedergelegt sind, bezeichnet **Waldeyer** die folgenden:

Digitized by Google

Jene von *Recklinghausen* über das Bindegewebe und dessen Beziehungen zum Lymphgefäßsystem, die von *Waller*, *Recklinghausen* und *Cohnheim* über die Wanderzellen, jene von *Flemming* über die Zelle und die Entwickelung der Bindesubstanz. Von großem Einflusse war die Umgestaltung des Zellenbegriffs durch *Leydig* und *Max Schultze*. Von ganz hervorragender Bedeutung ist die Entdeckung der Karyokinese durch den Zoologen *Schneider* (1873) und deren weitere Verfolgung durch *Strasburger*, *Bütschli*, *Flemming*, *Rabl*, *Guignard* und *Meves*, wichtig ferner die Arbeiten von *Bütschli*, sowie der Brüder *Hertwig*, insbesondere jene *Oskar Hertwigs* über die Befruchtungserscheinungen und deren Beeinflussung durch verschiedene Agentien, sowie die Aufstellung des Mesenchymbegriffs; in phylogenetischer Beziehung die Arbeiten von *Gegenbaur*, insbesondere die Untersuchungen über das Skelett des Kopfes und der Extremitäten, und seine klassischen Lehrbücher über vergleichende Anatomie; dann die seines Schülers *Fürbringer*, zur vergleichenden Morphologie des Muskelsystems und über die Entwickelung des Exkretionssystems der Wirbeltiere; ferner die Arbeiten von *His* über die Entwickelung des Nervensystems, an die sich in neuerer Zeit jene von *Golgi* und *Ramon-y-Cajal* anschließen, die den Neuronbegriff entwickeln ließen. Hierzu müssen aber auch dessen Gegner, insbesondere *Apathy*, *Bethe* und *Nißl* genannt werden, vor allem *Apathy*, dem es gelang, bei Wirbellosen die durchlaufenden Nervenfibrillen unzweifelhaft nachzuweisen. Ferner sind zu nennen die grundlegenden Arbeiten *Alexander Eckers*, *Turners*, *Giacominis* und *E. Zuckerkandls* über die Hirnwindungen, die Arbeiten *Flechsigs* und *Edingers* über das Nervensystem, die von *Retzius* über die Hüllen des Zentralnervensystems, über das Menschen- und Affenhirn, an die sich neuerdings die trefflichen Untersuchungen von *Elliot Smith* in Kairo anschließen. Zu nennen sind auch von Forschungen auf besonderen Gebieten als solche, die einflußreich gewesen sind, die Arbeiten über Nervenendigungen von *Doyère*, *Rouget*, *Kühne*, *W. Krause*, *Fr. Merkel*, *Schwalbe*, *Lovén*, *Max Schultze*, *Corti*, und neuerdings *A. Dogiel* und *Ruffini*. Von Technizismen die Plattenmodelliermethode von *Gustav Born*, die Modelliertechnik durch das *Ziegler*'sche Institut, die Eisenhämatoxylinfärbung von *Heidenhain*, die *Golgi*'sche Chromsilberimprägnation mit ihrem weiteren Ausbau durch *Ramon-y-Cajal* und *Bielschowski*, die Weigert-Pal-Färbungen, die Silber- und Goldimprägnationen von *Coccius*,

Digitized by Google

Flinzer, His, v. Recklinghausen und *Cohnheim* und die Einführung des Formols von *Blum*.

Von umfangreichen zusammenfassenden Atlanten und Lehrbüchern, welche zweifellos einen Einfluß auf die Entwickelung unserer Wissenschaft genommen haben, ist vor allem der „Topographisch-anatomische Atlas" von *Wilhelm Braune* zu nennen, ferner die neueren „Atlanten" von *Toldt* und *Spalteholz*, welche ganz vorzügliche Lehrmittel darstellen, neben *J. Henles* Handbuch der systematischen Anatomie das in wissenschaftlicher Beziehung besonders hervorragende Lehrbuch von *Gegenbaur*, die *Kölliker*'sche Gewebelehre und das jüngst erschienene Handbuch der topographischen Anatomie von *Testut* und *Jakob*; endlich der große Atlas des Lymphgefäßsystems von *Sappey*.

v. Recklinghausen:

1. Obenan stehen für mich die Erkenntnisse der Strukturen und der Lebensvorgänge der Zellen und der Gewebe, Feststellung der Grundgesetze der Cellularpathologie, der Zellenwanderung und der Arten der Zellenteilung.

2. Unmittelbar anzuschließen sind die Fortschritte in der mikroskopischen Technik, sowohl zur Beobachtung der Lebensvorgänge unter dem Mikroskop in feuchten Kammern, als zur Differenzierung der Elemente durch künstliche Färbungen.

3. Mit dem Rüstzeug von 1. und 2. wurde der Weg gebahnt für die großen Fortschritte auf dem Gebiete der Ätiologie der Krankheiten, für die Entdeckung der pathogenen Mikroben, des Milzbrandes, des Rückfalltyphus, der Wundkrankheiten, der Lepra, der Tuberkulose und der Malaria-plasmodien, der Choleraspirillen usw.

Dieser riesigen Bereicherung der theoretischen Pathologie während meiner 50jährigen Tätigkeit als pathologischer Anatom haben folgen zu können, war mir eine besondere Freude und bleibt mein ganzer Stolz. In diesem Gefühle, sowie in dem Bewußtsein, daß Ihr naturhistorischer Verein an dieser Entwickelung den gleichen lebendigen Anteil genommen hat, darf ich wohl als Gratulant zum 50jährigen Jubiläum erscheinen und bitten diesem Glückwunsche Ausdruck zu geben.

Gruber:

Alles, was die wissenschaftliche Hygiene heute ist, ist sie in diesen 50 Jahren geworden. Ohne den Tatsachen allzuviel

Digitized by Google

Gewalt anzutun, könnte man sogar behaupten, die wissenschaftliche Hygiene habe dasselbe Geburtsjahr wie Ihr Verein, der heute ruhmvoll sein Jubiläum feiert! Denn im Jahre 1857 begann *Pettenkofer* seine Studien über Ventilation, die nicht allein zur Grundlage für alle weiteren Bestrebungen auf diesem Gebiet geworden sind, und so selbst einen Grundstein der Hygiene bilden, sondern auch den großen Mann noch mehr als seine früheren Forschungen über Heizung (1851) und über die Verbreitungsart der Cholera (1855) davon überzeugten, wie notwendig es sei und welchen Nutzen es bringen mußte, wenn das exakte naturwissenschaftliche Wissen und eine ebenso exakte Methodik für die Gesundheitspflege verwertet würden. So wurde *Pettenkofer* aus dem trefflichen Technologen, der er bis dahin gewesen war, der Begründer der modernen Hygiene. Charakteristisch für seine Neuerung ist, daß er alle Erscheinungen nicht allein qualitativ, sondern auch quantitativ zu erfassen suchte. An die Stelle von Redensarten und unkontrollierbaren Meinungen setzte er so allmählich präzises Wissen oder wenigstens das Bewußtsein des Nichtwissens. Viel mehr als in den an sich wichtigen und wertvollen Einzelergebnissen liegt in diesem neuen Geiste der Wert und der revolutionierende Einfluß der *Pettenkofer*'schen Arbeiten über Luft, Wasser und Boden, Kleidung, Heizung, Beleuchtung, Kanalisation usw. Die moderne Naturforschung hatte damit das Gebiet der Hygiene endgültig entdeckt und erobert. Es harrt nur noch zum großen Teile so intensiver Kultur, wie sie z. B. dem Kapitel Ernährungslehre schon zuteil geworden ist. Auch für ihre Entwickelung haben die Forschungen des Jahres 1857 über Ventilation eine außerordentliche Bedeutung erlangt, da sie *Pettenkofer* zum Baue seines großen Respirationsapparates befähigten (1861), eines genial erfundenen Instrumentes, das in der Hand von *Karl Voit* und seiner Schüler zu einem der wichtigsten Hülfsmittel der Forschung wurde. Welche Fortschritte wurden gerade auf diesem Gebiete seitdem erzielt! Für den wichtigsten halte ich die Einführung der energetischen Betrachtungsweise in die Physiologie des Gesamtstoffwechsels, um die sich namentlich *Rubner* unvergängliche Verdienste erworben hat.

Im Jahre 1857 begann auch noch eine ganz andere Entwickelung, die in der Folge nicht allein die Hygiene, sondern die ganze Medizin beherrschen sollte. In diesem Jahre veröffentlichte *Pasteur* seine Arbeit über Milchsäuregärung und begann seine

Digitized by Google

Untersuchung über die Alkoholgärung. Dieser Mann, eines der gewaltigsten Genies, das in der Naturwissenschaft sich jemals betätigt hat, hat uns die Bahnen gewiesen, in denen sich die ätiologische Forschung, welche die Grundlage zielbewußten hygienischen Handelns zu bilden hat, seither fast ausschließlich bewegt hat. Wie eine Wunderblume ist die Mikro-Biologie in diesen 50 Jahren aus dem Nichts emporgeschossen. Ich nenne nur die wichtigsten Daten aus dieser ersten Arbeitsperiode *Pasteurs*: Aufklärung der Ätiologie der Alkoholgärung (1857—1876), Widerlegung von der Lehre von der Generatio aequivoca (1863), Ätiologie der Fäulnis (1863), Ätiologie und Verhütung der Seidenraupenkrankheit usw. Die für die Menschheit köstlichste Frucht dieser Forschungen war die Erfindung der antiseptischen Wundbehandlung durch *Lister* (1867).

1876 begann die zweite Periode der Mikrobiologie. Während *Robert Koch*, vielleicht der schärfste und nüchternste Beobachter und exakteste Experimentator, den die deutsche Ärzteschaft hervorgebracht hat, mit Hülfe der von *Weigert* (1875) und *Abbe* geschaffenen Mittel der Mikroskopie und mit seiner genial erfundenen Plattenkulturmethode die einzelnen Mikrobienarten ans Licht zog und zum bequemen Arbeitsobjekte machte (1876—1883), eilte *Pasteur* schon weiter voraus, erfaßte die Infektionskrankheit als Konkurrenzkampf von Wirt und Parasit (1877), entdeckte die Abschwächbarkeit der pathogenen Mikrobien (1880) und lehrte die Schutzimpfung (1881).

Welche Entwickelung haben wir seitdem erlebt; wieviel haben wir praktisch erreicht! Ich nenne nur Desinfektion, Wasserreinigung, Abwasserbeseitigung, Immunisierung und Krankheitsheilung (besonders die Entdeckung des Diphtherieheilserums durch *Behring* [1894]). Welche Wunder des Lebens haben sich uns aber auch enthüllt! In der Phagocytose (*Metschnikoff* 1883), in der Bakterizidie (*Fodor*, *Nuttall*, *Buchner* von 1887 an), in der Produktion aller der unzähligen spezifischen Antikörper (*Behring* und *Kitasato* 1890 als die ersten), Antitoxine, Präparine, Agglutinine, Präzipitine, Obsonine.

Weit sind wir allerdings noch von dem Verständnis der Entstehung aller dieser Stoffe entfernt, von einem einigermaßen vollständigen und klaren Erfassen der unendlich verwickelten Vorgänge der Erkrankung und Heilung überhaupt; aber doch darf die Naturforschung mit Genugtuung darauf hinweisen, wie sie im-

Digitized by Google

stande war, die Reaktionen aller dieser merkwürdigen Stoffe, von denen man vor zwei Jahrzehnten noch gar nichts wußte und die man heute noch nicht zu isolieren vermag, messend zu verfolgen (*Ehrlich* u. a.) und unter die bekannten Gesetze chemischer Reaktion zu subsummieren (*Arrhenius* und *Madsch* von 1902 an).

Erwähne ich noch die Entwickelung der Lehre von den pathogenen Protozoen und insbesondere die Entdeckung der Malariaparasiten durch *Laveran* (1880) und ihre Entwickelung in Anofeles durch *Roß* (1896), so glaube ich alles Wichtigsten gedacht zu haben.

Die Hygiene strebt mit der Zuversicht weiter, in den nächsten fünf Jahrzehnten der Menschheit noch viel nützlicher werden zu können, als sie ihr in den ersten geworden ist.

Ehrlich:

Der Zweck und das Wesen der experimentellen Therapie ist darin zu sehen, daß man die Heilstoffe nicht, wie das bisher in der Therapie üblich war, an normalen Tieren ausprobierte, sondern an Versuchstieren mit künstlich erzeugten Krankheitsherden. Es sind im wesentlichen drei verschiedene Gruppen, in welchen diese Richtung mit Erfolg angewandt worden ist: 1. die Organtherapie, die gerade bei den Schilddrüsenerkrankungen, beim Myxödem so wundervolle Erfolge zu verzeichnen hatte; 2. die Bakteriotherapie — *Kochs* grundlegende Versuche an mit Tuberkulose infizierten Tieren und dann *Behrings* Entdeckung der Antikörper mit ihren weiten Verzweigungen auf die meisten Gebiete der Infektionskrankheit, — 3. die experimentelle Chemotherapie, das neueste dieser Kinder. Die Aufgabe dieser ist die schwierigste, aber sie scheint auch bei der Bekämpfung der Infektionskrankheiten, insbesondere der Protozoenerkrankungen, von besonderer Bedeutung werden zu wollen. Ich erwähne hier nur, daß es mir vor vier Jahren im Verein mit *Shiga* gelungen ist, die mit bestimmten Arten von Trypanosomen infizierten Tiere durch eine einzige Injektion von Trypanrot zur Heilung zu bringen, also eine vollkommene Sterilisation des Körpers herbeizuführen. Nachdem seither auch andere Forscher, sei es durch Tripanrot allein, sei es durch die Kombination von Atoxil und arseniger Säure, noch weitergehende Heilerfolge erzielt haben, hat neuerdings die Atoxylbehandlung der Schlafkrankheit in den Händen von *Koch* und *Broden* glänzende Fortschritte gemacht.

Digitized by Google

Wenn wir heute in die Ätiologie und Pathologie, dank des gewaltigen Fortschrittes, den das abgelaufene Jahrhundert gezeitigt hat, ungeahnte Einblicke erhalten haben, so erscheint es heute als die höchste Aufgabe der Medizin, die Therapie in gleiche Bahnen zu lenken, Heilstoffe, im wahren Sinne des Wortes, wie ein solches das Chinin gegenüber der Malaria darstellt, zu gewinnen, Heilstoffe, die den infizierten Organismus sterilisieren und so der Krankheit den Hals brechen.

Wie das gesteckte Ziel zu erreichen ist, darüber kann nicht der geringste Zweifel bestehen. Der kranke Mensch ist aus vielen Gründen sehr wenig für die Auffindung von Heilstoffen geeignet. Der Patient kommt erst in Betracht, wenn das Pharmakon durch eine große Reihe von Versuchen an Tieren erkannt ist. Voraussetzung dieser Untersuchungen ist die Möglichkeit, bestimmte Krankheiten zu erzeugen und daran die therapeutischen Versuche vorzunehmen. Den Haupttriumph hat die experimentelle Therapie auf dem Gebiete der Infektionskrankheiten gefeiert und wir haben es dem Aufblühen dieser Richtung zu verdanken, daß die moderne Medizin auf ein ganz neues Niveau gehoben ist. Aber das neue Problem wird lauten: einen von bestimmten Parasiten infizierten Organismus dadurch zu heilen, daß man die Parasiten innerhalb des lebenden Organismus zur Abtötung bringt, also den Organismus sterilisiert, aber diesmal nicht mit Hülfe der auf dem Wege der Immunität, von dem Organismus erzeugten Schutzstoffe, sondern mit Hülfe von Substanzen, die in der Retorte des Chemikers entstanden sind (also spezifische Chemotherapie der Infektionskrankheiten).

Naunyn schreibt von der Reise aus in lapidarer Kürze:

Unter den Errungenschaften der inneren Medizin stehen obenan jene in der Pathologie des Stoffwechsels und unter diesen wieder die in der Lehre vom Diabetes. Hier ist eine Summe der allerinteressantesten Tatsachen gewonnen, die in exakter Weise festgestellt sind und weithin in das Gebiet der Physiologie des Stoffwechsels hinein ihr Licht werfen und Anregung geben: Pankreasexstirpation und Verlagerung, Azidose, Phloridzindiabetes, Zuckerbildung aus Eiweiß und was sich hieran anschließt.

In zweiter Linie kommt in Betracht der Fortschritt auf dem Gebiete der Diagnostik und Semiotik der Nervenkrankheiten (Hirnzentren, Rückenmarkskrankheiten und jene der peripheren Nerven), sowie die Lumbalpunktion.

Digitized by Google

Fr. Kraus hierzu ergänzend:

Die erst in dieser Periode hervortretende, sehr weitgehende Spezialisierung weicht wieder berechtigten Einheitsbestrebungen. Wiederaufnahme dieser Teildisziplinen, welche sehr Ersprießliches geleistet haben, gegenwärtig in das Muttergebiet, besonders aus praktischen Gründen. Allgemeine Stellungnahme gegen das Spezialistentum.

Die Grenzen für die sogenannten Grenzgebiete verwischen sich immer mehr; die Pathologie ist gemeinsam, verschieden bloß die Behandlung.

Um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts hatte in der Pathologie und Klinik die anatomische Denkweise die Alleinherrschaft, Konsequenz davon: Vernachlässigung der Krankheitsanfänge, der Krankheitsanlagen, der Allgemeinprozesse, der funktionellen Affektionen. Therapeutischer Nihilismus.

Gegenwärtig allgemeinere und korrektere Auffassung, richtige Bewertung der Krankheit als Prozeß, Vertiefung des Symptomatischen zum Physiologisch-Funktionellen.

Zufließen von überzahlreichen, wissenschaftlichen Impulsen aus der Einbeziehung aller sogenannten Hülfswissenschaften. Die innere Klinik ist hierbei der vorwiegend empfangende Teil; sie ist aber nicht mehr Herrin im eigenen Hause. Unverdrossene Weiterarbeit stellt in Aussicht: pathologische Physiologie und rationelle Pathologie. Funktionelle Diagnostik und funktionelle Therapie. Dieselben sind gegenwärtig jedoch nicht viel mehr ein Programm als eine Lehre.

Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts wiegen die sogenannten künstlerischen diagnostischen Methoden, z. B. die physikalischen vor; gegenwärtig streben wir nach objektiven, diagnostischen Behelfen; keine Intuition mehr.

Schaffung der Hämatologie; Ausnutzung der Bakteriologie. Es ist sehr zu bedauern, daß die Klinik sich die Immunitätsforschung zu sehr entgleiten ließ.

Großer Nutzen wurde aus der Entstehung der wissenschaftlichen Pharmakologie geschöpft. Die Möglichkeit exakter therapeutischer Studien in den heutzutage besser hierzu eingerichteten Kliniken und Krankenhäusern.

In praktisch-technischer Hinsicht wurde vieles gewonnen, was die physikalische Untersuchung zweckmäßig ergänzen konnte; die verschiedenen Spiegel (Augen, Kehlkopf); die Elektrodiagnostik;

Digitized by Google

die graphischen Untersuchungsmethoden, die Thermometrie, die Magensonde; die Benützung der Röntgenstrahlen.

In therapeutischer Hinsicht machen sich Versuche rationeller medikamentöser Therapie unter richtiger Beachtung des Einflusses auf die Funktion, entsprechend pharmakologischer Inspiration geltend. Ebenso die Diätetik auf Grund der Lehre vom Stoffwechsel, welcher erst in dieser Epoche studiert worden ist. Die physikalische Therapie befindet sich nun nicht mehr in Händen von Badeärzten, Spezialisten und Kurpfuschern, sondern hat auch ihre Bewertung in der modernen Klinik gefunden.

In unserer Pathologie mangelt es noch an entsprechend exakt-physikalischen Grundlagen und die Leistungen der Chemie in klinischer Hinsicht dürfen noch nicht zu begeistert aufgefaßt werden.

Von dem mächtigen Aufschwunge in den anderen praktischen Disziplinen, so vor allem in den operativ arbeitenden Fächern noch speziell zu sprechen, würde zu weit führen. Vieles davon ist ja auch der Laienwelt geläufig geworden. Die beiden Schlagworte: Asepsis und Anästhesie allein kennzeichnen den ungeahnten Aufschwung des während dieses Zeitraumes erreichten, technischen Könnens. Einen großen Teil dieser schier unglaublichen Wandlung haben wir Jüngeren noch selbst mitgemacht. Operationen, welche während unserer Lernzeit wegen ihrer Gefährlichkeit und Kompliziertheit den Gegenstand allgemeiner Bewunderung abgaben und zahllose Zuschauer aus allen Ländern heranzulocken imstande waren, sind uns heute täglich Brot geworden, und viele derselben werden nicht bloß an klinischen Anstalten, sondern auch von den Ärzten in Stadt und Land mit bestem Erfolg ausgeführt. Ja, die Möglichkeit, unter dem Schutze der Asepsis alles Mögliche ungestraft herausschneiden zu können, ohne den Ausfall der Funktionen, die Nachteile ausgebreiteter Narbenbildung und dergleichen mehr, vorher entsprechend in Rücksicht gezogen zu haben, hat leider auch vielfach zu einer kritiklosen, chirurgischen Polypragmasie geführt, die während der letzten Jahrzehnte in einer unserer Zeit unwürdigen Weise ausartete, und naturgemäß eine entsprechende Reaktion hervorrufen mußte. Hoffen wir, daß letztere imstande sein werde, richtig zu nivellieren und die

Digitized by Google

naiven Gemüter, welche noch immer glauben können, in einer glücklich zu Ende geführten Operation läge die höchste Vollendung ärztlicher Kunst, auf die richtige Bahn der Erkenntnis zurückzuführen. Daß auch die Chirurgie nach anderen Arbeitsrichtungen ringt und in solchen mehr Befriedigung für ihre wissenschaftlichen Bestrebungen zu finden trachtet, lehren die neueren schönen Arbeiten von *Bier*.

Abgesehen von der Beherrschung der wesentlichsten, in den theoretischen Grunddisziplinen Anatomie und Physiologie niedergelegten Tatsachen, welche als unerläßliche Vorbedingung zweckmäßigen ärztlichen Schaffens immer wieder hinzustellen sein werden, mußte der Praktiker auch aus dem reichen Schatze der pathologischen Anatomie zu schöpfen bestrebt sein. Diese war zu Beginn unserer Ära, allerdings noch immer die unendliche Fülle morphologischen Stoffes sammelnd und sichtend, in mächtigem Aufschwunge begriffen. Die großen Meister *Rokitansky* und *Virchow* hatten sie schon soweit ausgebaut, daß dieselbe zu dem wesentlichsten Bindegliede zwischen theoretischer und praktischer Medizin geworden war.

Bald jedoch war der Kliniker selbst vielfach auf das eifrigste bemüht, die in seinen Interessenkreis fallenden, pathologisch veränderten Objekte eingehend zu studieren, und jede Disziplin schuf sich auf diese Weise ihre eigene Pathologie. (Manche wertvolle Ergänzung, den Bedürfnissen des Praktikers besonders angepaßt, verdankt auch die pathologische Anatomie diesen Bestrebungen.) Gedenken Sie nur der begeisterten Aufnahme, welche seinerzeit *Billroths* allgemeiner chirurgischer Pathologie zuteil wurde! Wie nun der Chirurg, Okulist, Gynäkologe, Dermatologe, Otiater usw. jene Untersuchungsmethoden für seine Zwecke zu verwerten gelernt hat, und so neben der rein klinischen auch die morphologisch-anatomische Arbeitsrichtung inauguriert war, so hat der Internist in neuerer Zeit die Errungenschaften der Experimentalforschung und der biologischen Forschungsmethoden in seinem eigenen Laboratorium sich zunutze gemacht. Immer mehr strebt besonders die moderne klinische Medizin als Grundform ihrer Betrachtungsweise der pathologischen Erscheinungen eine speziell naturwissenschaftliche an, im Gegensatz zu der früher herrschend gewesenen beschreibenden Methode, welch letztere wir allerdings durchaus noch nicht entbehren können, wie dies *Krehl* in der Vorrede zur letzten Auflage seines für uns alle so ungemein instruktiv ge-

Digitized by Google

wordenen Lehrbuches der pathologischen Physiologie vortrefflich auseinandersetzt.

Den mit der Selbständigkeit klinischer Laboratoriumsarbeit errungenen Vorteilen stellten sich naturgemäß auch gewisse Nachteile entgegen, Nachteile, wie sie immer gegeben sein werden, wenn hierzu nicht genügend Befähigte, an der Forschungsarbeit sich beteiligen wollend, der Verlockung zur Ausnützung neuer Bahnen nicht zu widerstehen vermögen, sowie alle jene Nachteile, welche immer da zu entstehen pflegen, wo extreme Einseitigkeit und Spezialisierung Platz gegriffen haben. Das hohe erziehliche Moment durch dieselbe aber für den lernenden Jünger bleibt ein weiterhin unbestrittenes! —

Daß das in der Jetztzeit immer mehr zutage tretende Bedürfnis nach einem Zusammenwirken der verschiedensten medizinischen Wissenszweige — wie dies z. B. in den praktischen Disziplinen bezüglich der Grenzgebiete schon lauten Ausdruck gefunden hat — freudigst zu begrüßen sei, bedarf kaum einer Erläuterung. In der richtigen Arbeitsteilung und in dem richtig organisierten Zusammenarbeiten ist für mich wenigstens einer der verheißungsvollsten Faktoren für unsere wissenschaftliche Zukunft gegeben.

Meine Herren! Überall, auch bei uns, rührige Hände und rastlose Arbeit ohne Ende! Das Ergebnis derselben ist in einer nicht mehr zu beherrschenden Literatur niedergelegt, welche mit einer derartigen Üppigkeit aufzuschießen begonnen hat, daß man in vollkommen berechtigter Weise von Auswüchsen sprechen konnte. Die Fülle oberflächlicher Detailproduktion, wie sie uns in den endlos neu erstehenden Zeitschriften entgegentritt, unter deren Last wir alle zu seufzen haben, hat zweifellos, statt zu erwünschter Vertiefung, vielfach zur Verflachung geführt.

Wirklicher Fortschritt war auch dem praktischen Mediziner nur da gegeben, wo das Prinzip wissenschaftlicher Methodik, naturwissenschaftliches Denken die Herrschaft errungen hatte, da, wo die Ergebnisse theoretischer Forschung, zu praktischer Verwertung gelangt, die alte Empirie in vorteilhaftester Weise zu ergänzen vermochte.

Scharfe Beobachtung der Erscheinungen, rationelle Untersuchungstechnik, präzise Fragestellung kombinieren sich zur Stellung der Diagnose. Welche Summe von Hülfswissenschaften treten aber heute hierbei in Aktion? Kam man zu meiner Stu-

Digitized by Google

dienzeit an manchen klinischen Instituten noch ganz ohne Mikroskop aus, so verlangt man heute für jedes Krankenzimmer einen eigenen Laboratoriumsraum mit allen entsprechenden chemischen, histologischen und bakteriologischen Einrichtungen, um nur den allerwichtigsten, sich ergebenden Fragen möglichst rasch und auf selbständige Weise gerecht zu werden. Aber nur so konnte die praktische Medizin zu dem werden, was sie geworden ist, zu einer wahren, biologischen Wissenschaft.

Überall tritt die Frage nach der ursächlichen Erklärung in den Vordergrund und jene nach der Gesetzmäßigkeit der Erscheinungen beherrscht in allen Branchen immer mehr das Terrain. So teilen auch wir mit den Naturforschern die verzehrende Sehnsucht nach Vervollkommnung und nach Erkenntnis des Wesentlichen, Wahren.

Meine Herren! Kein Geringerer als *Platon* bezeichnet da, wo er sich in Würdigung der Wissenschaft ergeht, dieses Dichten und Trachten als: „ὁμοίωσις θεῷ κατὰ τὸ δυνατόν". Möglichste Gottverähnlichung. Wer immer vom staubgeborenen und staubfressenden Geschlechte — sagt *Dills*, daran anknüpfend in seiner Organisation der Wissenschaft — aus der unendlichen Mühsal des irdischen Lebens auch nur für Augenblicke den Geist emporrichtet und die brennenden Lippen netzt an dem Trunke der Wissenschaft und sich durch sie zur geistigen Freiheit durchringt, arbeitet mit an den Werken der Ewigkeit. Er weiß, daß sich die Frucht nach Äonen wissenschaftlicher und moralischer Weiterbildung für die Nachgeborenen, Höhergeborenen in Segen wandeln muß.

Das Epitheton ornans, welches *Schopenhauer* dem auf naturwissenschaftlichem Gebiete arbeitenden Gelehrten im Vergleiche zu dem philosophierenden beigelegt hat, wobei er diesen als einen Mont Blanc, jenen als einen Maulwurf bezeichnete, können wir im Hinblicke auf das Erreichte immerhin mit großer Beruhigung hinnehmen.

In der Entwickelung menschlichen Geistes kann, wenn wir dem Gedankengange und den Worten unseres einstigen Mitgliedes und Vorsitzenden *Helmholtz* in seiner herrlichen Rede „über das Denken in der Medizin" folgen, das medizinische Studium als jene Schule bezeichnet werden, welche die ewigen Grundsätze aller wissenschaftlichen Arbeit am eindringlichsten und überzeugendsten gepredigt hat. Die Ärzte gerade sind berufen

Digitized by Google

in dem Werke der wahren Aufklärung eine hervorragende Rolle zu spielen. Unter jenen Ständen, welche ihre Kenntnis der Natur gegenüber fortdauernd handelnd bewähren müssen, sind sie diejenigen, welche mit der besten geistigen Vorbereitung herantreten und mit den mannigfachsten Gebieten der Naturerscheinungen bekannt werden.

Wie die Weltgeschichte vor den Augen unserer Generation einige ihrer seltenen Riesenschritte gemacht hat, so auch unsere Wissenschaft; daher ein alter Schüler wie *Helmholtz*, das einst wohlbekannte, damals etwas matronenhafte Antlitz der Dame Medizin kaum wieder erkennt, wenn er gelegentlich wieder in Beziehung zu ihr tritt; so lebensfrisch und entwickelungskräftig ist sie in dem Jungbrunnen der Naturwissenschaft geworden.

Ich kann meinen heutigen Worten keinen passenderen Abschluß geben, als mit der von jenem Meister vor 30 Jahren bei der Konsultation über den Zustand der Dame Medizin rite gestellten Epikrise, die da lautet: So meine ich, wir haben alle Ursache mit dem Erfolge der Behandlung zufrieden zu sein, die ihr die naturwissenschaftliche Schule hat angedeihen lassen, und wir können der jüngeren Generation nur empfehlen, in derselben Therapie fortzufahren.

(Sonderabzüge, ausgegeben im Juli 1907.)

Digitized by Google

Der Naturhistorisch-Medizinische Verein Heidelberg 1856—1906.[1]

Von

A. Schuberg.

Als Schriftführer und Chronisten des Vereins ist mir die ehrenvolle und schöne Aufgabe zugefallen, das, was meine Vorgänger im Amte und ich selbst aufgezeichnet haben und was ich sonst außerdem ermitteln konnte, am heutigen Abend in Gestalt einer kurzen Übersicht über die Geschichte unseres Vereins zusammenzufassen. Wenn ich es je als eine besondere Auszeichnung betrachtet habe, dem Verein meine Dienste widmen zu dürfen, so war es in den Stunden der Fall, in denen ich mich mit der Vorbereitung zu dieser Aufgabe zu beschäftigen hatte. Denn sie führte mich mitten in die glänzendste Periode, welche der Entwickelung der Naturwissenschaften und der ihr schwesterlich verbundenen wissenschaftlichen Heilkunde im vorigen Jahrhundert an unserer Hochschule beschieden war, und brachte mich, ich möchte sagen fast in unmittelbare Berührung mit den großen Gelehrten und herrlichen Menschen, deren Forscherarbeit jene Zeit zu einer der fruchtbarsten Epochen naturwissenschaftlichen Forschens und Erkennens gestaltet hat.

Unser Verein ist ein Kind jener Zeit; er verdankt seine Entstehung und sein erstes Gedeihen dem Bestreben bedeutender und großer Naturforscher und Ärzte, sich zusammenzuschließen und durch Mitteilung ihrer Forschungsergebnisse sich gegenseitig anzuregen.

Ich brauche in diesem Kreise nicht anzuführen, welch kräftiges neues Leben der Naturforschung um die Mitte des 19. Jahrhunderts gerade in Deutschland erblüht war, und wie die Medizin dadurch, daß sie sich auf naturwissenschaftliche Grundlage, und nur auf diese, zu stellen bemühte, eine neue und ungeahnte

[1]) Festsitzung zur Feier des 50jährigen Bestehens des Naturhist.-medizin. Vereins zu Heidelberg am 1. Januar 1907.

Digitized by Google

Entwickelung begann. Es war die Zeit, da die Forschungen von Männern wie *Gauß* und *Weber*, *Wöhler* und *Liebig*, *Joh. Müller* und *Schwann*, *Schleiden* und *v. Mohl*, *K. E. v. Baer* und *Rathke*, *Purkynje* und *Ludwig*, *Virchow* und *Kölliker*, zu allgemeiner Anerkennung gelangt waren, und da die Saat, die sie gestreut hatten und noch weiter streuten, in einer jüngeren Generation überall reiche Früchte zu tragen anhub.

Auch in unserer Stadt und an unserer Hochschule war damals für die Naturwissenschaft und Medizin eine neue Zeit heraufgezogen. Neben einigen hervorragenden älteren Professoren, wie dem Mineralogen *Blum*, dem Zoologen und Paläontologen *Bronn*, dem berühmten Chirurgen *Chelius* dem Älteren, lehrten und forschten eine Anzahl junger, tatkräftiger Professoren: vor allem *Bunsen* und *Kirchhoff*, sowie der Anatom *Friedr. Arnold* und der Gynäkologe *Lange*; außerdem aber eine ganze Reihe jüngerer strebsamer Dozenten, wie die Chemiker *Bornträger*, *Carius*, *Erlenmayer* und *Kekulé*, der Geologe *Leonhard*, der Zoologe *Pagenstecher*, der Mathematiker *Cantor*, der Physiologe *Wundt* und die Mediziner *Kußmaul* und *Moos*. In seinen schönen Erinnerungen aus seiner Dozentenzeit in Heidelberg schreibt *Adolf Kußmaul* über jene Zeit: „Heidelberg war damals für junge, strebsame Ärzte und Naturforscher eine herrliche Stätte des Lehrens und Lernens; es fehlte nur an einem wissenschaftlichen Verein zum Austausche von Gedanken und abgeschlossener Arbeit".

Diesem Mangel abzuhelfen wurde unser Verein gegründet, und es war besonders *Kußmaul*, der seine Gründung tatkräftig betrieb und ins Werk setzte. Er berichtet: „Ich hatte darüber viel mit zustimmenden Kollegen und Freunden, namentlich mit *Kekulé*, *Wundt*, dem Mathematiker *Cantor* u. a. gesprochen. Es wurde im Oktober 1856 beschlossen, einen solchen (Verein) zu gründen, der Naturforscher und Ärzte umschließe, uns dazu vorher der werktätigen Unterstützung zu versichern von *Bunsen*, *Kirchhoff*, dem Mineralogen *Blum* und einigen andern älteren Professoren, auf die wir rechnen zu dürfen glaubten, alle aber, auch die vielleicht ungünstig gestimmten, persönlich einzuladen, der Beratung über seine Einrichtung anzuwohnen und ihm beizutreten. Wir fanden fast überall eine günstige Aufnahme, einige Herren ließen ihr anfängliches Mißtrauen fahren, nur der arme, unheilbar verbitterte *Delffs* sah in dem Projekt

Digitized by Google

eine Intrigue gegen die medizinische Fakultät. Die Gründung des Vereins und Festsetzung seiner Statuten erfolgte am 24. Oktober 1856." *Kußmaul* schließt seinen Bericht mit dem Wunsche: „Der Verein blüht noch heute und ein günstiges Geschick möge auch in alle Zukunft über ihm walten!"

Zu jenen zustimmenden Kollegen und Freunden *Adolf Kußmauls*, von denen er spricht, gehörte auch Dr. *Karl Mittermaier*, der, seit dem Juni 1859 von Madeira zurückgekehrt, sich als Arzt in Heidelberg niedergelassen hatte und den wir, als einzigen anwesenden Mitgründer, in seltener geistiger und körperlicher Rüstigkeit, in unserer Mitte begrüßen. Mit anderen beteiligte auch er sich daran, die zur Gründung aufzufordernden Professoren, Dozenten und Ärzte persönlich einzuladen.

Das Protokoll der ersten ordentlichen Sitzung vom 24. Oktober 1856 lautet:

„Als provisorischer Vorsitzender eröffnete Herr Prof. *Blum* die Versammlung. Derselbe erklärte, daß nach genommener Rücksprache mit den Behörden, zu welcher er von der Vorversammlung beauftragt wurde, die Gründung des Vereins keiner Beschränkung seitens des Gesetzes unterliege, daß jedoch die Namen der Vorstandsmitglieder dem Herrn Stadtdirektor *Wilhelmi* anzuzeigen seien. Somit wurde nach Maßgabe der §§ 8 und 15 der in der Vorversammlung vereinbarten, nunmehr gedruckt an die Mitglieder verteilten Statuten zur Wahl eines definitiven Vorstandes für das Vereinsjahr 1856—57 geschritten. An dieser Wahl beteiligten sich 34 anwesende ordentliche Mitglieder. Herr Geheimrat *Chelius* glaubte aus überwiegenden Gründen die zunächst auf ihn gefallene Wahl eines ersten Vorstehers ablehnen zu müssen. Es wurden hierauf ernannt:

Zum ersten Vorsteher: Herr Geheimer Hofrat Prof. *Lange*,
zum zweiten Vorsteher: Herr Hofrat Prof. *Bunsen*,
zum ersten Schriftführer: Herr Dr. *H. A. Pagenstecher*, jun.,
zum zweiten Schriftführer: Herr Dr. *Kekulé*,
zum Rechner des Vereins: Herr Prof. *Nuhn*.

Alle diese Wahlen wurden mit absoluter Majorität vollführt und sämtliche Herren nahmen die übertragenen Ämter an. Nachdem Herr Prof *Blum* nunmehr den Vorsitz an Herrn Geh. Hofrat *Lange* übertragen, sprach der Verein den Männern, welche zur Gründung des Vereins angeregt und seine Entwickelung bis hierher mit so vieler Sorgfalt geleitet hatten, seine Anerkennung

Digitized by Google

und herzlichen Dank aus. Es wurde das von der Museumsgesellschaft unentgeltlich bewilligte Lokal mit Dank angenommen."

Nach einigen weiteren geschäftlichen Bemerkungen wird in dem Protokoll für die nächste Sitzung, welche auf Freitag, den 7. November festgesetzt wird, angekündigt: Vortrag von Herrn Hofrat Professor *Bronn*: „Über die Grundformen der Naturkörper".

Damit war der Verein gegründet und ins Leben getreten.

Der erste Paragraph der Statuten in ihrer ursprünglichsten Fassung lautet: „Zweck des Vereins ist Förderung der gesamten Naturwissenschaft und Medizin, und zwar durch Mitteilung eigner und neuer fremder Forschungen in den verschiedenen Zweigen der genannten Wissenschaften, durch Demonstrationen und Besprechungen in regelmäßig wiederkehrenden Sitzungen".

48 Mitglieder waren es, welche sich zur Gründung des Vereins verbunden hatten; der Name der meisten ist der Mehrzahl von uns wohlbekannt. Die Gründer waren:

All, prakt. Arzt (in Mannheim); *Arneth, A.*, Dr. und Professor; *Arnold F.*, Dr., Professor und Geh. Hofrat; *Arnold W.*, Dr., Professor und prakt. Arzt; *Blum, R.*, Dr. und Professor; *Bornträger, A. F.*, Dr. und Privatdozent; *Bronn, H. G.*, Dr., Professor und Hofrat; *Bunsen, R. W.*, Dr., Professor und Hofrat; *Cantor, M.*, Dr. und Privatdozent; *Carius, H. L.*, Dr. und Privatdozent; *Chelius* sen., Dr., Professor und Geheimrat; *Chelius* jun., *F.*, Dr. und Professor; *Cuntz, A.*, Dr. und prakt. Arzt, *Duchek*, Dr. und Professor; *Dusch v.*, Dr. und Professor; *Eisenlohr, F.*, Dr. und Privatdozent; *Eisenmenger, F.*, prakt. Arzt; *Erlenmayer, E.*, Dr. und Privatdozent; *Herth, G.*, Dr. und Privatdozent; *Kapp*, Dr., Professor und Hofrat; *Kekulé*, Dr. und Privatdozent; *Kirchhoff*, Dr. und Professor; *Kleinschmidt*, Dr. und prakt. Arzt; *Knapp*, Dr. und Privatdozent; *Kußmaul*, Dr. und Privatdozent; *Lange*, Dr., Professor und Geh. Hofrat; *Leonhard, G.*, Dr. und Privatdozent; *Lewinstein*, Dr.; *Lommel, J.*, Mineralog; *Mezger*, Oberamts-Physikus; *Michaëlis*, Dr. und prakt. Arzt; *Mittermaier, C.*, Dr. und prakt. Arzt; *Moos*, Dr. und prakt. Arzt; *Nell*, Dr. und Privatdozent (Mannheim); *Nuhn*, Dr. und Professor; *Oppenheimer*, Dr. und Privatdozent; *Pagenstecher* sen., Dr.; *Pagenstecher, H. A.*, jun., Dr. und Privatdozent; *Posselt*, Dr. und Professor; *Puchelt*, Dr. und Privatdozent; *Rummer*, Professor und Direktor; *Schmetzer*, Pfarrer (Ziegelhausen); *Schmidt*, Dr. und Professor; *Stein, E.*, Dr. und prakt. Arzt;

Digitized by Google

Walz, Dr. und Privatdozent; *Weydung*, prakt. Arzt; *Wolff*, *F.*, prakt. Arzt; *Wundt*, Dr. und Privatdozent.

Die äußere Geschichte des Vereins gestaltete sich ziemlich einfach. Er bestand in der Form, wie er gegründet wurde, im wesentlichen unverändert zunächst bis zum Jahre 1862. Am 21. November 1862 wurden jedoch einige Statutenänderungen getroffen, welche eine Sonderung der Sitzungen nach mehr naturhistorischen und mehr medizinischem Inhalt bezweckten; es wurden eine naturwissenschaftliche und eine medizinische Sektion begründet und für jede, außer dem Vorsitzenden und Schriftführer des Gesamtvereins, ein besonderer Vorsitzender und besonderer Schriftführer gewählt, so daß, mit dem Rechner, der Vorstand nun aus 7 Mitgliedern bestand. Es ergab sich aber bald, daß die beiden Sektionen den Gesamtverein verschlangen. Denn die nächste Gesamtsitzung nach dem 21. November 1862 fand erst am 29. Oktober 1863 statt, zum Zwecke der statutenmäßigen Vorstandswahl; da hierbei ein Mitglied ablehnte, fand am 6. November wieder eine Gesamtsitzung statt, dann jedoch abermals keine mehr bis zum 28. Oktober 1864, in welcher man beschloß, wieder zu der alten Art zurückzukehren, die Sektionssitzungen aufzugeben und gemeinsame Sitzungen abzuhalten. In der gleichen Sitzung wurde übrigens auch beschlossen, in den Sitzungen „womöglich auch Berichterstattungen über Fortschritte in den einzelnen Disziplinen einzuführen und in den Sitzungen die Verabreichung von Getränken zu gestatten". Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man in dem letzten Vorschlag einen Versuch, die Teilnahme an den Sitzungen lebhafter werden zu lassen, erblickt.

Auch später noch scheint es in unserem Verein verschiedenemal Zeiten geringeren Interesses gegeben zu haben. So findet sich in dem Protokoll vom 19. Mai 1871 der Vermerk: „Die Dringlichkeit des Antrags des Herrn Prof. *Becker*, den Verein aufzulösen, wurde nicht anerkannt". Da in den folgenden Sitzungen hiervon nicht weiter mehr die Rede war, dürfte wohl der *Becker*'sche Antrag einer etwas allzu pessimistischen Auffassung der Vereinsverhältnisse entsprungen sein. Indessen hielt man es doch für notwendig, etwas für die Hebung des Vereinslebens zu tun, und so finden wir am 3. November 1871 verzeichnet: „Herr Prof. *Nuhn* legt ans Herz, ob nicht den Sitzungen des Vereins ein mehr geselliger Charakter, ähnlich wie denen des philosophisch-historischen Vereins zu geben sei. Der Verein

Digitized by Google

beschließt darauf, in der nächsten Sitzung über die Einrichtung der Sitzungen Beschluß zu fassen". „Die Besprechung über die durch Herrn *Nuhn* angeregte Frage führte jedoch, wie es im Protokoll vom 17. November 1871 heißt, für jetzt zu keinem Beschluß." Es war ein glückverheißender Zufall, daß in der gleichen Sitzung Herr Prof. *Kühne* als ordentliches Mitglied in den Verein aufgenommen wurde, welcher schon im zweiten Jahre nachher Vorstand des Vereins wurde und dies mehrere Jahre hindurch blieb.

Wenn der Verein auch weitergeführt wurde und mancher wichtige Vortrag in den Protokollen verzeichnet steht, so scheint doch die schwache Beteiligung zu jener Zeit chronisch geworden zu sein.[1]

Denn in der Sitzung vom 24. Oktober 1873 wird „nach längerer Diskussion beschlossen, die Wahlen bis zur nächsten Sitzung auszusetzen, da nur 10 Mitglieder anwesend sind, und zugleich der nächsten Sitzung die Entscheidung vorzubehalten, ob überhaupt wegen mangelhafter Beteiligung der meisten Mitglieder der Verein aufzulösen sei, im Verneinungsfalle, ob selbständige Publikationen gedruckt werden, und welche etwaige Änderungen in der Einrichtung des Vereins getroffen werden sollen. Durch ein Zirkular wird sämtlichen Mitgliedern eine Einladung zu der folgenden am 7. November stattfindenden Sitzung zugehen". In dieser Sitzung stellte Herr Dr. *Mittermaier* den von den Professoren *v. Dusch* und *Pfitzer* unterstützten Antrag, den Verein in eine medizinische und naturwissenschaftliche Abteilung zu trennen. Nach einer anscheinend langen Diskussion, an welcher sich 15 Mitglieder beteiligten, wurde dem Vorschlag im allgemeinen zugestimmt und eine Kommission zu dessen Durchführung gewählt. In den neu durchberatenen Statuten wurde nunmehr u. a. festgesetzt.

„§ 3. Der Verein besteht aus einer naturwissenschaftlichen und einer medizinischen Sektion" und

[1] Der Anfang der 70er Jahre oft recht mangelhafte Besuch der Sitzungen dürfte wohl zum Teil durch Gründe persönlicher Art veranlaßt worden sein. In jene Zeit fällt der „Heidelberger Universitätsstreit", durch welchen die Angehörigen der Hochschule in zwei Lager getrennt wurden und der gesamte gesellige Verkehr der akademischen Kreise für lange Jahre schwere Einbuße erlitt. Es ist jedenfalls kein Zufall, daß die schwerste Krise, welche der Naturhistorisch-Medizinische Verein zu bestehen hatte, zeitlich mit dem Beginn des Universitätsstreites genau zusammenfällt.

Digitized by Google

„§ 5. Jede Sektion konstituiert sich selbst und bestimmt ihre innere Organisation selbständig."

Von diesem Rechte machte indessen nur die medizinische Sektion Gebrauch. Eine naturwissenschaftliche Sektion hat sich niemals konstituiert; die naturwissenschaftlichen Vorträge wurden vielmehr stets in den allgemeinen oder Gesamtsitzungen abgehalten, in welchen jedoch auch ab und zu medizinische Vorträge stattfanden. Der Vorstand des Vereins bestand von nun an nur noch aus dem Vorsteher, dem Schriftführer und dem Rechner. Die medizinische Sektion wählte einen eigenen Vorsitzenden und Schriftführer.

Damit hatte der Verein die Form gewonnen, die er auch gegenwärtig noch besitzt und die sich in der Praxis im allgemeinen bewährt zu haben scheint.

Eine gewisse Unklarheit trat allerdings eine Zeitlang ein über die Stellung der medizinischen Sektion, obwohl diese durch die Statuten genau festgestellt war. Diese Unklarheit wurde wohl durch folgende Umstände bedingt.

Schon in der Sitzung vom 4. Februar 1872 teilte Herr Dr. *Mittermaier* im Namen der im Verein bestehenden sogenannten „Gesundheitskommission" mit, „daß diese mit den Herren Ärzten in Gemeinschaft beschlossen habe, in Zukunft mit diesen regelmäßig zusammenzutreten, und daß er jeweils von den Resultaten dieser Zusammenkünfte dem Verein Mitteilung machen werde. . . . . Die Teilnahme der Vereinsmitglieder an den Sitzungen werde dabei willkommen sein. Herr *Friedreich* fügte hinzu, es werde im wesentlichen daselbst der Krankheitsstand verhandelt werden, und es sei keine Konkurrenz mit dem Verein beabsichtigt".

Als nun der Naturhistorisch-medizinische Verein im November 1873 die schon erwähnte Gründung besonderer Sektionen in Aussicht nahm, faßte der ärztliche Verein am 12. November 1873 den Beschluß: „Der ärztliche Verein betrachtet sich als medizinische Sektion des Naturhistorisch-medizinischen Vereins, in der Voraussetzung vollkommener Selbständigkeit in Bezug auf seine Organisation und die Verwendung seiner innerhalb der Sektion zu speziell ärztlichen Zwecken erhobenen Gelder". Es wurde damals ein wissenschaftlicher Vorsitzender ernannt, daneben aber Herr Dr. *Mittermaier* um Weiterführung der speziell ärztlichen praktischen Geschäfte gebeten.

Digitized by Google

Daran wurde im wesentlichen auch 1891 noch festgehalten, als die medizinische Sektion ein neues Statut für sich aufstellte:

„Da nach § 6 der Statuten des hiesigen Naturhistorisch-medizinischen Vereins jede Sektion sich selbst konstituiert und ihre innere Organisation selbst bestimmt, so wird bestimmt:

a) die medizinische Sektion erklärt, daß, wie dies seit Jahren statthatte, ihre Mitglieder zugleich den Heidelberger Ärztlichen Verein bilden, dessen Mitglieder stets auch Mitglieder des Naturhistorisch-medizinischen Vereins sein müssen.

b) die medizinische Sektion wählt alljährlich als Leiter ihrer wissenschaftlichen Vorträge und Verhandlungen einen der Professoren der hiesigen medizinischen Fakultät und einen Schriftführer zur Führung des Protokolls.

c) für alle sonstigen Vereinsangelegenheiten, insbesondere Standesfragen, wählt die Sektion (der ärztliche Verein) einen Ausschuß von 8 Mitgliedern, sowie zur Besorgung der Vereinsgeschäfte einen Vorsitzenden und einen Schriftführer. Ersterer verwaltet zugleich die Vereinskasse."

Am 12. Januar 1892 wird jedoch von der medizinischen Sektion auf den Antrag von Herrn Geh. Rat *Leber* beschlossen: „daß die medizinische Sektion des Naturhistorisch-medizinischen Vereins sich für die Zukunft an die Statuten halten solle, nach welchen sie nur wissenschaftlichen Zwecken dienen solle".

„Die Sektion erklärt, daß nach den Statuten die Förderung von Standesinteressen der Ärzte nicht zu den Zwecken des Naturhistorisch-medizinischen Vereins gehöre und beschloß, sich in Zukunft danach zu richten,"

Von diesem Beschluß wurde dem Gesamtverein Kenntnis gegeben und am 10. Mai 1892 erhielt die medizinische Sektion die offizielle Mitteilung, daß sich der „ärztliche Verein" als selbständiger Verein konstituiert habe.

Von der äußeren Geschichte des Vereins ist weiterhin nicht mehr viel zu berichten. Daß es auch seit 1873 gelegentlich noch spärlich besuchte Sitzungen gab, beweist u. a. das Protokoll der, man darf wohl sagen „sogenannten" Sitzung vom 2. Juli 1875, welches lautet: „Herr Dr. *Koßmann* wollte einen Vortrag über die Frage halten, ob *Goethe* ein Mitbegründer der Deszendenz-

Digitized by Google

lehre war. Da aber außer dem Schriftführer kein Mitglied anwesend war, behielt er sich die Einreichung zum Drucke vor". Man muß wohl der Hitze des Juli mit die Schuld an diesem Ereignis geben; denn der beabsichtigte Vortrag *Koßmanns*, welcher im Drucke sogar eine zweite Auflage erlebte, ist eine der besten Abhandlungen über den behandelten Gegenstand.

Im allgemeinen scheint seit der Reorganisation vom Jahre 1873 der Besuch der Gesamtsitzungen ein durchschnittlich guter gewesen zu sein.

Am 30. Dezember 1881 feierte der Verein im kleinen Saale des Museums sein 25jähriges Stiftungsfest durch eine Festsitzung, die durch Vorträge und Demonstrationen der Herren *Pagenstecher, Mittermaier, Bütschli, Thoma, Pfitzer, Ewald* und *Czerny* ausgefüllt wurde. Daran schloß sich ein „glänzendes Festmahl", an welchem über 50 Mitglieder teilnahmen und bei welchem Herr Geh. Rat *Kühne* „die Fortschritte der Naturwissenschaften und der Medizin in den vergangenen 25 Jahren und die Beteiligung des Vereins an denselben", ausführlich besprach. Leider sind uns über diese Rede keinerlei Aufzeichnungen erhalten. Dagegen erfahren wir aus dem Berichte des Schriftführers, daß „nicht wenige andere Tischreden folgten" und daß „das Fest nach 2 Uhr nachts endete".

Seit der Gründung des Vereins bis zum 18. Januar 1895, also über 38 Jahre, fanden seine Sitzungen im Hause der Museumsgesellschaft statt; seit dem 1. Februar 1905 ist er in das Zoologische Institut übergesiedelt; doch finden die Sitzungen, wenn es Demonstrationen notwendig machen, gelegentlich auch in anderen Universitätsinstituten statt. Die medizinische Sektion hat schon seit langen Jahren im Hörsaal der Augenklinik ihr Heim gefunden.

Schon seit 1856 gab der Verein über die gehaltenen Vorträge und seine geschäftlichen Angelegenheiten „Verhandlungen" heraus, deren Drucklegung bis zum Jahre 1872 von den damaligen „Heidelberger Jahrbüchern" besorgt wurde. Die so erschienenen „Verhandlungen" bilden 6 Bände. Als mit dem Jahre 1872 die Heidelberger Jahrbücher zu erscheinen aufhörten, sah sich der Verein veranlaßt, seine Verhandlungen selbständig herauszugeben und schloß mit der *C. Winter*'schen Verlagsbuchhandlung einen darauf zielenden Vertrag ab. Von der damit beginnenden „Neuen Folge" erschienen von 1874 bis 1897 fünf Bände. Im

Digitized by Google

Jahre 1897 wurde mit der *Winter*'schen Verlagsbuchhandlung ein neuer Vertrag abgeschlossen, welcher ermöglichte, die Verhandlungen in etwas vergrößertem Formate und in der nunmehrigen, wie wir wohl sagen dürfen, würdigen und angemessenen Form herauszugeben. Unsere Bestrebungen, die Verhandlungen auch in äußerer Hinsicht möglichst zu heben, werden seit dem Jahr 1900 in wirksamster Weise dadurch unterstützt, daß das hohe Großh. Ministerium der Justiz, des Kultus und des Unterrichts seit jener Zeit einen beträchtlichen Zuschuß für den Druck der Verhandlungen regelmäßig in das Budget einstellt, und daß die Kammer der Landstände diesen Zuschuß jeweils genehmigt hat. Diese Angelegenheit ist nicht nur für die in den Verhandlungen publizierenden Mitglieder des Vereins von großem Werte, sondern auch für unsere Hochschule von nicht geringer Wichtigkeit. Denn unsere Verhandlungen bilden für uns selbst, wie für die Großh. Universitäts-Bibliothek ein Tauschobjekt, für welches wir von zahlreichen Akademien, gelehrten Gesellschaften und anderen Körperschaften zurzeit etwa 230 Zeitschriften regelmäßig erhalten; unter diesen befinden sich, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, eine ganze Reihe wichtiger und angesehener rein medizinischer Zeitschriften. Der Verein übergibt alle ihm in diesem Tauschverkehr zukommenden Schriften der Großh. Universitäts-Bibliothek, in deren Zeitschriftenbestand sie einen nicht unerheblichen Bestandteil bilden. Es ist daher nur zu wünschen, daß die Verhandlungen des Vereins sich stets einer gedeihlichen Weiterentwickelung erfreuen möchten!

Von großer Wichtigkeit für das Leben eines Vereins sind, besonders in den Zeiten seiner Jugend und in bestimmten Perioden, die Mitglieder des Vorstandes. Der Naturhistorisch-medizinische Verein hat das Glück gehabt, von Anfang an Männer an seiner Spitze zu sehen, auf deren Namen er stolz sein darf und deren einige in der Geschichte der Wissenschaft von unauslöschlichem Glanze umgeben sein werden.

Von 1856—58 stand als 1. Vorsteher an der Spitze des Vereins der Gynäkologe *Lange*. An seine Stelle trat seit 1858, bald nach seiner Berufung hierher, *Helmholtz*, der bis zu seinem Weggange von Heidelberg im Frühjahr 1871, also nahezu 13 Jahre, dieses Amt bekleidete. Ihm folgte vom Frühjahr 1871 bis zum Spätjahr 1873 *Kirchhoff*. Das Amt des 2. Vorstehers bekleidete von der Gründung bis Oktober 1862 *Bunsen*. In den Jahren 1862—64 wurden

Digitized by Google

für die damals bestehende besondere naturwissenschaftliche und medizinische Sektion besondere Vorstände gewählt, für die erstere *Blum*, für die letztere *Friedreich*. Als 1864 die Sektionen wieder eingingen, wurde *Kirchhoff* 2. Vorsteher bis 1867, von da bis 1869 *Kopp*, von 1869 an wieder *Kirchhoff*, bis zum Frühjahr 1871, wo er an *Helmholtz'* Stelle 1. Vorsteher wurde. Für ihn wurde Dr. *Mittermaier* gewählt, der bis zum Ende 1873 das Amt des 2. Vorstandes bekleidete.

Seit Gründung der medizinischen Sektion wurde stets nur noch ein Vorsteher gewählt: von 1873—1882 (9 Jahre) *Kühne*, von 1882—1885 (3 Jahre) *Quincke*, 1885—1892 (7 Jahre) *Pfitzer*, 1892—1899 (ebenfalls 7 Jahre) *Bütschli*, 1899/1900 wieder *Pfitzer*, 1900/01 wieder *Quincke*, 1901—1906 (5 Jahre) *Kossel*, an dessen Stelle im November 1906 unser derzeitiger Vorsitzender trat.

Das Amt des 1. Schriftführers bekleidete von 1856 bis zu seinem Wegzug von Heidelberg im Mai 1882, also über 25 Jahre, der Zoologe *Alexander Pagenstecher*. 2. Schriftführer waren 1856—58 *Kekulé*, 1858—59 *Herth*, 1859—73 *Friedr. Eisenlohr*. 1862—69 fungierte letzterer als Schriftführer der besonderen naturwissenschaftlichen Sektion, *Knapp* als solcher der medizinischen Sektion. Seit 1873 war *Pagenstecher* alleiniger Schriftführer; an seine Stelle rückte 1882 *Horstmann* ein, welcher sie bis 1896, also 14 Jahre lang einnahm; seit 1896, also seit mehr als 10 Jahren, habe ich selbst die Ehre, das Amt des Schriftführers zu bekleiden.

Der Verein hat das seltene Glück gehabt, in den langen 50 Jahren nur 3 verschiedene Rechner besessen zu haben, die alle in gleich vortrefflicher Weise seine materiellen Interessen gewahrt haben. Von 1856 bis 1873, also 17 Jahre hindurch, war *Nuhn*, Extraord. der Anatomie, Rechner des Vereins, ihm folgte der erst kürzlich verstorbene Chemiker *Lossen* von 1873—1877. Seit 2. November 1877 aber bis zum heutigen Tage, also nahezu volle 30 Jahre, verwaltet Buchhändler *Köster* unsere Kasse und besorgt die zahlreichen anderen, mit seinem Amte verbundenen Geschäfte. In der medizinischen Sektion war in früheren Zeiten der Verbindung mit dem ärztlichen Verein, Geschäftsführer des letzteren Dr. *Mittermaier*. „Wissenschaftliche Vorsitzenden" waren seit 1888 bis zur Trennung vom ärztlichen Verein, in der Regel durchschnittlich ein Jahr: *Erb*, *Becker*, *Arnold*, *Leber*. Seit der Trennung vom ärztlichen Verein

Digitized by Google

in jährlichem Wechsel: *Leber, Kehrer, Vierordt, Kräpelin, Czerny, Leber, Kehrer, Vierordt, Knauff, Hoffmann, Leber, Fleiner, v. Rosthorn, Kümmel, Nißl, Schottländer.* Schriftführer waren von 1888—1897 *Fleiner*, 1897—1900 *Ernst*, 1900—01 *Marwedel*, 1901—04 *Brauer*, 1904—05 *Starck*, seit 1905 *Arnsperger*.

Die Zahl der Mitglieder, welche bei der Gründung 48 betrug, hat zurzeit die Zahl von etwa 180 erreicht.

Nur in seltenen Fällen hat der Verein von seinem statutenmäßigen Rechte, korrespondierende und Ehrenmitglieder zu ernennen, Gebrauch gemacht; mit einer einzigen Ausnahme hat er diese Auszeichnung nur früheren Mitgliedern zuteil werden lassen.

Im Jahre 1869 ernannte er zu korrespondierenden Mitgliedern: *Kußmaul, Kekulé, Carius, Erlenmayer* und *Knapp*, von denen die vier ersten ihm als Gründer, der letztere schon bald in den ersten Jahren angehört hatten. 1881 wurde *Pagenstecher*, 1885 *Fr. Schultze*, 1894 *Andreä* zum korrespondierenden Mitgliede ernannt.

Zum Ehrenmitglied gewählt wurden 1871 *Helmholtz*, alsbald nach seinem Wegzuge, 1881 *Kirchhoff*, 1882 *Wilh. Weber*, anläßlich des 50jährigen Gedächtnistages der Erfindung des elektrischen Telegraphen, 1902 *Kußmaul*, zu seinem 80. Geburtstag.

Von der Anhänglichkeit der korrespondierenden und Ehrenmitglieder, die dem Verein früher selbst angehört hatten, geben eine Reihe von Briefen Zeugnis, vor allem von *Kußmaul, Kekulé, Erlenmayer, Helmholtz* und *Kirchhoff*.

Zurzeit besitzt der Verein nur noch drei korrespondierende Mitglieder, die Herren *Erlenmayer* in Aschaffenburg, *Knapp* in New York und *Friedr. Schultze* in Bonn. —

Es bleibt mir nun noch eine Aufgabe, die ich allerdings im Verhältnis zu dem Interesse, das sie verdient, nur allzukurz behandeln kann: nämlich von dem inneren, wissenschaftlichen Leben des Vereins zu berichten, wie es sich in den von seinen Mitgliedern gehaltenen Vorträgen kundgegeben hat. Nicht nur der Mangel an Zeit hindert mich, hier an einer Aufzählung aller für die Geschichte der Einzelwissenschaften wichtigen Vorträge; denn deren Zahl ist eine außerordentlich große. Ein reicher Segen an wissenschaftlicher Arbeit ist in den letzten 50 Jahren auf den Gebieten der Naturwissenschaft und Medizin von unserer Hochschule, von ihren älteren und jüngeren Lehrern, die fast

Digitized by Google

alle unserem Verein angehört haben und angehören, und von vielen ihrer trefflichsten Schüler ausgegangen. Unter dieser Masse auch nur das wichtigste auszusuchen, übersteigt die Fähigkeit eines Einzelnen. Nur Weniges und ganz Hervorragendes möchte ich mir hervorzuheben erlauben, was ich beim Studium unserer alten Sitzungsberichte zusammengestellt habe, und nur aus dem ersten Jahr des Vereins möchte ich einiges anführen, das zwar vielleicht nicht auf die Bezeichnung „hervorragend" Anspruch machen darf, das aber heute historisches Interesse für uns darbietet.

Der erste Vortrag, welcher am 7. November 1856 gehalten wurde, war ein zoologischer. Prof. *Bronn* sprach „über die Grundformen der Naturkörper". Sowohl dieser, wie zwei am 20. Februar und 6. März 1857 gehaltene Vorträge des verdienten Zoologen und Paläontologen zeigen uns recht deutlich den Abstand, der die damalige ältere Generation von der Gegenwart trennt. Die weiteren Vortragenden des ersten Vereinsjahres waren: *Kußmaul* (3), *v. Dusch* (2), *Cantor, Chelius* jun. (2), *Blum* (2), *Wundt, Bronn* (im ganzen 4), *Schiel, Kekulé, Schischkoff* (als Gast), *Herth, Bornträger, Walz* (2), *Nuhn* (2), *Lange* (2), *Pagenstecher* (3), *v. Holle, Leonhardt, Bunsen* und *Moos*. Von besonderem Interesse dürften sein: die Vorträge von *Kußmaul* über den „Zentralherd der fallsuchtartigen Anfälle", von *Kekulé* über „die Konstitution des Knallquecksilbers" und von *Bunsen* über „die jüngsten Bildungen Islands".

Von den Vorträgen der folgenden Jahre möchte ich die folgenden als von besonderem Interesse hervorheben:

Kekulé sprach, außer über das oben schon erwähnte Thema: über die Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber (1857); der zuckerbildende Stoff der Leber (1858), im Anschluß an einen Vortrag von *Moos* über die zuckerbildende Funktion der Leber; über Bildung von Acetamid; über Chloralid; über Bildung von Glycolsäure aus Essigsäure.

Von besonderem Interesse ist ferner der Vortrag, welchen *Adolf Bayer* als Gast des Vereins am 1. März 1858 „über die Arsen-Methyl-Verbindungen" hielt. Die zugrunde liegenden Untersuchungen, welche an *Bunsens* Kakodylstudien anknüpften, waren in *Kekulés* Laboratorium ausgeführt.

Von Chemikern haben ferner schon in den ersten Vereinsjahren *Carius* und *Erlenmayer* zahlreiche Untersuchungen in den Sitzungen des Vereins mitgeteilt.

Digitized by Google

Am 14. Dezember 1858 hielt *Helmholtz* seinen ersten Vortrag im Verein „über das Wesen der Irradiation". Bis zu seinem Weggange von Heidelberg hat *Helmholtz* etwa 30mal in unserem Verein vorgetragen und der Verein hatte das Glück, wichtige und grundlegende Forschungen, insbesondere auf dem Gebiete der Akustik und Optik, als erster kennen zu lernen dürfen. Es würde zu weit führen, hier alle Vorträge einzeln aufzuführen; der erste akustische Vortrag (v. 15. März 1859) handelte von „den Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden".

Neben den Forschungen von *Helmholtz* sind es dann aber vor allem die unvergänglichen Untersuchungen von *Kirchhoff* und *Bunsen*, welche die Vereinssitzungen jener Zeiten zu besonders denkwürdigen machen. Am 28. Oktober 1859 berichtete *Kirchhoff* über das Sonnenspektrum, am 3. Februar 1860 „über einen neuen Satz der Wärmelehre", am 27. April 1860 *Bunsen* „über Benutzung der Flammenspektren bei der chemischen Analyse", am 31. Mai 1861 „über Rubidium und Caesium"; am 14. Juni 1861 wieder *Kirchhoff* „über den von Herrn Hofrat *Bunsen* und ihm konstruierten Spektralapparat"; am 16. Januar 1863 *Bunsen* „über Darstellung des Rubidium".

Von medizinischen Vorträgen aus älterer Zeit dürften wohl besonders einige von *Kußmaul*, sowie die zahlreichen Vorträge von *Nikol. Friedreich* das größte Interesse beanspruchen. *Kußmaul* sprach im ganzen achtmal; außer dem schon früher erwähnten aus dem ersten Vereinsjahr, namentlich noch über: Die Überwanderung des menschlichen Eies (1858); über die eineinhörnige Gebärmutter ohne und mit verkümmertem Nebenhorne (1858); über Nachempfängnis (1859). *Friedreich* berichtete schon einen Monat nach seiner Aufnahme in den Verein, am 14. Juni 1858, über „Amyloiddegeneration"; und im Anschluß an ihn gab *Kekulé* chemische Untersuchungen darüber bekannt. Durch diese Mitteilung wurde der wichtige Nachweis geführt, daß das Amyloid nichts mit Amylum oder Cellulose zu tun hat, sondern ein eiweißartiger Körper ist. Am 12. Dezember 1862 sprach *Friedreich* „über Rückenmarkskrankheiten" und machte darin wohl die erste Mitteilung „über die degenerative Atrophie der spinalen Hinterstränge".

Auch der bedeutende Chirurg *Carl Otto Weber*, dem nur eine so kurze Wirksamkeit beschieden war, trug öfter, teils über pathologisch anatomische, teils chirurgische Gegenstände vor.

Digitized by Google

Sein Nachfolger *Simon* sprach am 4. März 1870 „über die Exstirpation einer Niere beim Menschen". „Durch diesen glänzenden Erfolg (schreibt *Czerny* in seiner Biographie *Simons*), welchen er in der zielbewußten Übertragung der durch das Tierexperiment gewonnenen Erfahrung auf Menschen erzielt hatte, hat er einem ganz neuen Gebiete der Chirurgie die Bahnen geöffnet."

Von Vorträgen über besonders wichtige, grundlegende Untersuchungen sind dann schließlich noch besonders die von *Kühne* hervorzuheben, so der vom 4. Februar 1876, dem sich noch weitere anschlossen, „über das Verhalten verschiedener organisierter und sogenannter ungeformter Fermente", in welchem die uns allen jetzt geläufigen Worte und Begriffe des „Enzyms" und des von *Kühne* genauer untersuchten, Eiweiß verdauenden Enzyms des Pankreas, des „Trypsins", neu aufgestellt wurden, Ferner aber am 5. Januar 1877 über die Photochemie der Netzhaut; eine Reihe weiterer Mitteilungen über den Sehpurpur folgte in den Sitzungen vom Februar, März, Mai, Juni und Juli.

Ich habe aus dem reichen Schatze wissenschaftlicher Erkenntnis, welcher in den Sitzungen unseres Vereins zum Teil zum ersten Male der Öffentlichkeit bekannt gegeben, und von dem vieles in unseren „Verhandlungen" niedergelegt wurde, nur eine Anzahl der wichtigsten Untersuchungen herausgegriffen. Es ist nur ein sehr kleiner Bruchteil dessen, was geleistet wurde. Fast alle Professoren und Dozenten unserer Hochschule, zahlreiche jüngere Gelehrte und manche hiesige Ärzte haben ihm angehört und an seinen Bestrebungen teilgenommen. Sie können allein schon daraus ermessen, was geleistet wurde; denn viele Namen von gutem und bestem Klange konnte ich, bei der kurz bemessenen Zeit nicht anführen. Schließlich aber halte ich es für angemessen, um dem Verein den Vorwurf des Selbstlobes zu ersparen, von dem zu schweigen, was die, welche dem Vereine noch angehören, in ihm und für die wissenschaftliche Forschung geleistet haben. Dies mag Späteren vorbehalten bleiben. Aber wenn wir, die den Verein jetzt darstellen, uns auch nicht selbst loben und nicht mit einzelnen Taten prunken wollen, so dürfen wir doch mit gesundem Selbstgefühl und im Bewußtsein unseres Wertes sagen, daß der Verein, sowohl der Gesamtverein, wie die medizinische Sektion am Fortgang der naturwissenschaftlichen wie medizinischen Forschung regen

Digitized by Google

Anteil nimmt und seinen Mitgliedern reiche Anregung zu bieten imstande ist. Dies aber wird er weiter zu leisten imstande sein, wenn er beherzigt, was *Helmholtz*, sein langjähriger Vorsitzender, in freudigem Gedenken an die im Verein zugebrachten Abende, zur Feier unseres 25jährigen Stiftungsfestes von Berlin aus schrieb:

„Ich habe hier nichts Ähnliches wiedergefunden. Hier spezialisiert sich alles zu sehr. Der Heidelberger Verein hatte den großen Vorteil, daß er seine Mitglieder mit den leitenden Fragen in den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft in Zusammenhang erhielt, und deshalb kann ich als alter Vorsitzender nur den dringenden Rat anempfehlen, den Verein sorgfältigst zu pflegen."

Mögen diese Worte unseres großen Freundes für immer und bei allen Mitgliedern unseres Vereins Beherzigung finden!

Nachtrag.

In der Begrüßungsansprache, welche bei dem der Festsitzung folgenden gemeinsamen Abendessen Herr Geh. Oberregierungsrat Dr. *Böhm* als Vertreter des Großh. Ministeriums der Justiz, des Kultus und des Unterrichts dem Verein widmete, wies der Herr Redner darauf hin, daß nach den bei dem Großh. Ministerium vorhandenen Akten schon vor 1856 eine Naturwissenschaftlich-Medizinische Gesellschaft in Heidelberg bestanden habe, und regte an, deren etwaige Beziehungen zum Naturhistorisch-medizinischen Verein festzustellen.

Daß eine derartige Gesellschaft tatsächlich bestand, war mir selbst nun wohl bekannt, und zwar aus einer kurzen Notiz des früheren langjährigen Schriftführers, Prof. *A. Pagenstecher* (Verhandl., N. F., Band I), wie aus mündlichem Berichte des Herrn Medizinalrat Dr. *Mittermaier*. Daraus ging indessen nur hervor, worauf auch der oben (S. 486) angeführte Ausspruch *Kußmauls* hindeutet, daß der Naturhistorisch-Medizinische Verein eine selbständige Neugründung darstellte. Auch das Protokoll der ersten Sitzung vom 24. Oktober 1856 erwähnt nichts von der

Digitized by Google

älteren Gesellschaft, obwohl *Chelius* sen., der ihr angehört hatte[1]), in der Sitzung anwesend war. Da all dies gegen das Bestehen irgendwelcher Beziehungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu der älteren Gesellschaft sprach, habe ich diese Gesellschaft in meiner Geschichte des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins absichtlich unerwähnt gelassen.

Es ist jedoch immerhin von großem Interesse, insbesondere für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin an der Heidelberger Universität, Genaueres über jene ältere Gesellschaft zu erfahren, und es dürfte wohl niemand dazu berufener sein, Nachforschungen darüber anzustellen, als unser Verein, der wohl die gleichen oder ähnlichen Ziele verfolgt, wie seine Vorgängerin. Ich ergriff daher gerne die Gelegenheit hierzu, die dadurch geboten wurde, daß mir das Großh. Ministerium der Justiz, des Kultus und des Unterrichts auf Veranlassung des Herrn Geh. Oberregierungsrat Dr. *Böhm* die über die ältere Gesellschaft vorhandenen Akten anvertraute, wofür ich auch an dieser Stelle meinen geziemenden Dank aussprechen möchte.

Das erste in den Akten vorhandene Schriftstück hat folgenden Wortlaut:

Unterthänigster Bericht des Kurators der Universität Heidelberg.

Die Errichtung einer Gesellschaft für Naturwissenschaft . . . Medizin betr.

Das beiliegende Gesuch mehrerer achtungswerten hiesigen Gelehrten, eine Gesellschaft für Naturwissenschaft und Medizin als öffentlich anerkanntes Institut errichten zu dürfen, lege ich, da ich zuversichtlich hoffe, daß das Unternehmen nicht unfruchtbar für die Wissenschaft, für das Vaterland und insbesondre für unsere hohe Schule seyn werde, mit den entworfenen Statuten zur höchsten Genehmigung ehrerbietigst vor, und erlaube mir, den Wunsch hinzuzufügen, daß seine Königliche Hoheit der Großherzog, der erhabene Beschützer und Beförderer alles Guten und Nützlichen, unterthänigst gebeten werden möchte, Höchstsich zum Protektor dieses Instituts zu erklären.

Heidelberg, d. 14. April 1821.

Frh. v. Zyllenhardt.

Das Gesuch selbst lautet:

Großherzogliches Hohes Staatsministerium.

Die unterthänigst Unterzeichneten haben sich bereits seit zwey Jahren zu einem wissenschaftlichen Verein für Natur- und Heil-Kunde

[1]) Vgl. die Unterschriften des auf S. 502 abgedruckten Gesuchs vom 12. April 1821.

Digitized by Google

verbunden, und in Privatversammlungen durch gegenseitige Mitteilung das Studium dieser Wissenschaften zu fördern gestrebt. Um ihren Wirkungskreis zu erweitern, und ein Verband mit in- und ausländischen Gelehrten ihres Faches zu begründen, wagen sie die ehrfurchtsvolle Bitte, daß das Großherzogliche hohe Staatsministerium geneigen wolle, bey seiner Königlichen Hoheit dem Großherzog Sich dahin gnädigst zu verwenden, daß Seine Königliche Hoheit huldreichst geruhen mögen

die Gesellschaft für Natur-Wissenschaft und Medicin als ein öffentliches Institut allerhöchst anzuerkennen, und zur Ausgabe von Diplomen sowie zur Führung eines eignen Siegels allergnädigst zu vermächtigen.

Um Zweck und Absicht der Gesellschaft ausführlich darzulegen, erachten wir uns für verpflichtet, den vorläufigen Entwurf der Statuten zur allerhöchsten Einsicht und Genehmigung devotest anzuschließen.

Wir beharren in tiefstem Respect

Eines Großherzoglichen hohen Staats-Ministeriums

Heidelberg, den 12. April 1821.

unterthänigste

Chelius.
Conradi.
Geiger.
Gmelin.
Leonhard.
Muncke.
Tiedemann.
Naegelé.

Aus den „Statuten der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Medizin in Heidelberg" sei folgendes angeführt:

Der Zweck der Gesellschaft ist, durch gemeinschaftliches Zusammenwirken zur Förderung und Erweiterung der genannten Wissenschaften beyzutragen. Sie besteht aus Ehrenmitgliedern, ordentlichen und außerordentlichen Mitgliedern. Aus den ordentlichen hier anwesenden Mitgliedern wird ein engerer Ausschuß gebildet, welchem vorzugsweise die Sorge für die Aufrechthaltung des literärischen Vereines obliegt.

Zu Ehrenmitgliedern werden illüstere Personen, so wie auch bekannte einheimische und auswärtige Gelehrten und solche Personen gewählt, welche sich um die Wissenschaften verdient gemacht haben.

Als ordentliche Mitglieder können nur solche aufgenommen werden, welche sich mit der wissenschaftlichen Bearbeitung irgend eines Zweiges der Naturwissenschaft oder Medicin beschäftigen.

Die Gesellschaft hält regelmäßige und außerordentliche Versammlungen, theils des engeren Ausschusses, theils der sämmtlichen anwesenden Mitglieder, ferner öffentliche, wobey einem Jeden, der sich für diese Gegenstände interessiert, der Zutritt gestattet ist. Letztere werden jährlich zweymal in noch zu bestimmenden Terminen gehalten

Digitized by Google

und von dem jedesmaligen Director mit einer geschäftlichen Übersicht der Schicksale und Verhandlungen der Gesellschaft eröffnet. Außerdem werden wissenschaftliche Vorlesungen gehalten, wozu die Mitglieder des engeren Ausschusses nach einem festzusetzenden Termin verpflichtet sind. Von allen diesen Vorlesungen wird dem Director vorläufig eine Anzeige gemacht, und zwar bey den öffentlichen Vier Wochen vor dem festgesetzten Termine; auch ertheilt der Director oder ein sonstiges hierzu beauftragtes Mitglied des engeren Ausschusses sowohl von diesen Verhandlungen als auch von der literärischen Thätigkeit der Gesellschaft dem größeren Publicum vierteljährig Rechenschaft durch eine kurze Anzeige in den hiesigen Jahrbüchern.

Am 30. April 1821 folgte ein weiterer Bericht des Kurators der Universität an das Großh. Staatsministerium, in welchem derselbe erwähnt, daß ihm „seit dem Bericht vom 14. April von mehreren Seiten der Wunsch geäußert wurde, die höchste Erlaubnis zur Errichtung einer gelehrten Gesellschaft oder Akademie der Wissenschaften zu erhalten, an welche sich jene als eigene Klasse oder Sektion anschließen könnte". Dabei wurde auf die Göttinger Sozietät der Wissenschaften als Muster hingewiesen.

Auf diesen Bericht des Kurators erwiderte das Großh. Staatsministerium am 17. Mai 1821, daß man den geäußerten Wunsch betr. Errichtung einer Akademie „mit wahrem Vergnügen daraus ersehen habe, da dieselbe nur zur Erhöhung des Flors dieser hohen Schule rühmlichst beitragen könne. Da aber die dermalige sehr erschöpfte Lage der Universitätskasse auf keine Beihilfe aus derselben die Aussicht gewähre, so wünsche man von ihm vordersamst einen nähern Plan der Ausführung jenes Unternehmens, ohne Anspruch auf Gelduntersttützung von Seiten des Staates zur nähern Einsicht zu erhalten."

Die Entscheidung des Ministeriums, daß Mittel zur Errichtung einer Akademie nicht gewährt werden könnten, brachten den Plan, eine solche zu gründen, natürlich zum Scheitern. Am 26. August 1821 berichtet der Kurator dem Ministerium: „Die Ausführung stieß sich indessen, wie allerdings zu erwarten war, an dem Punkt der, auch bei der möglichsten Einschränkung, unvermeidlichen Kosten, indem, wie schon in der angeführten höchsten Entschließung angedeutet ist, die jetzigen Verhältnisse weder aus der Staats- noch aus der Universitätskasse eine Unterstützung erlauben". Der Kurator kommt daher selbst zu dem Schluß, „daß unter diesen Umständen nichts übrig bleiben wird,

Digitized by Google

als diesen Plan zwar beiseite zu legen, aber die Ausführung auf bessere Zeiten zu verschieben". Schließlich kommt der Bericht des Kurators, welchem ein Bericht des engeren akademischen Senats und eine Beilage über die Einrichtung der Göttingenschen Sozietät der Wissenschaft beigegeben wird, auf den ursprünglichen Plan zurück: „Dagegen dürfte die Genehmigung der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Medizin wohl keinen Anständen unterliegen".

Am 15. November 1821 erfolgte der Bescheid des Großh. Staatsministeriums, durch welchen „der Verein für Naturwissenschaft und Heilkunde" als „eine öffentliche gelehrte Gesellschaft" anerkannt und die Übernahme der Protektion durch S. Kgl. Hoheit den Großherzog mitgeteilt wurde.

Charakteristisch für die Zeitgeschichte ist das nächste Aktenstück vom 19. August 1826, in welchem das Ministerium des Großh. Hauses und der auswärtigen Angelegenheiten auf eine Anfrage des k. k. Österreichischen Gesandten hin das Ministerium des Innern um Auskunft über den Verein bittet. Die Antwort vom 26. August 1826 lautet dahin, „daß die Gesellschaft ein öffentlicher und unbedenklicher Gelehrtenverein" ist.

Eine Entschließung des Ministeriums des Innern vom 20. Januar 1830 genehmigt, daß der Rest von 132 fl. 20 Kr., von 600 fl., die dem Geheimrat *Tiedemann* aus Anlaß der Versammlung der Naturforscher und Ärzte zur Verfügung gestellt waren, „zur anständigen Möblierung des Sitzungszimmers der Gesellschaft für Naturwissenschaft verwendet werde".

Nach dem Tode des Großherzogs *Ludwig* wurde, unter dem 6. April 1830, darum nachgesucht, daß auch sein Nachfolger, Großherzog *Leopold*, das Protektorat über den Verein übernehme, was am 12. Juli 1830 erfolgte.

Die letzte in den Akten verzeichnete Angelegenheit betrifft wieder ein Ersuchen der k. k. Österreichischen Gesandtschaft, vom 16. August 1833, um Auskunft darüber:

1. „daß die betr. Gesellschaft, sowie deren Statuten von der Regierung bestättiget, sonach öffentlich sind,

2. daß der Zweck und das Wirken derselben ganz unverfänglich und rein wissenschaftlich seyen.

3. daß gegen die Vereinsmitglieder weder in moralischer noch politischer Hinsicht etwas erinnert werden könne."

Den Anlaß zu dieser eingehenden Erkundigung der Öster-

Digitized by Google

reichischen Gesandtschaft gab in diesem Falle die Ernennung des „Kgl. ungarischen Protomedicus Dr. *v. Lenhossek* zum Mitglied der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde", zu deren Annahme er die „Genehmigung durch S. K. K. Majestät" bedurfte.

Die Antwort des Ministeriums des Innern vom 20. August 1833 konnte die Fragen der Österreichischen Gesandtschaft alle in bejahendem Sinne beantworten, so daß wohl zu vermuten ist, daß dem ungarischen Gelehrten die Annahme der Mitgliedschaft genehmigt wurde.

Leider ist dies alles, nicht nur, was in den beim Großh. Ministerium vorhandenen Akten vorhanden ist, sondern was ich überhaupt über die „Gesellschaft für Naturwissenschaft und Medizin" in Erfahrung bringen konnte. Auch eine Erkundigung bei der Großh. Universitätsbibliothek brachte kein Ergebnis.

Ich halte es jedoch für wahrscheinlich, daß die Durchsicht der entsprechenden Jahrgänge von Heidelberger Tagesblättern oder älterer wissenschaftlicher Zeitschriften Aufschlüsse bringen könnte. Insbesondere müßten die „Heidelberger Jahrbücher" darauf durchsucht werden, da in diesen, nach den oben angeführten Mitteilungen aus den Statuten, vierteljährige Berichte veröffentlich werden sollten. Vielleicht enthält auch die in den letzten Jahren der Großh. Universitätsbibliothek überwiesene *Chelius*'sche Bibliothek irgendwelche Schriftstücke oder Veröffentlichungen, welche Nachrichten über die Geschichte der „Gesellschaft" mitteilen.

Zu meinem großen Bedauern muß ich selbst meine Absicht, weitere Nachforschungen über die Geschichte und das Wirken der „Gesellschaft für Naturwissenschaft und Medizin" anzustellen, infolge meines Scheidens von der Heidelberger Hochschule aufgeben.

Digitized by Google

Drahtlose Telegraphie.[1])

Von

G. Quincke.

Der Vortragende gab eine historische Übersicht der Untersuchungen, welche zur Entwicklung der drahtlosen Telegraphie geführt haben. Er ging aus von der Entdeckung der elektrischen Induktionsströme durch *M. Faraday* (1832), und den Induktionsströmen höherer Ordnung oder elektrischen Nebenströmen von *P. Rieß* (1840), welche jetzt gewöhnlich Tesla-Ströme genannt werden. Entstehende oder verschwindende elektrische Ströme erzeugen hiernach in benachbarten Drähten oder benachbarten Teilen desselben Drahtes elektrische Ströme entgegengesetzter oder gleicher Richtung. Verbindet man die innere und äußere Belegung einer Leidener Flasche durch einen kurzen Leitungsdraht, so entladet sich die Elektrizität mit einem klatschenden Funken. Dabei entstehen in dem kurzen Leitungsdraht neue elektrische Ströme, die wieder neue Ströme wechselnder Richtung erzeugen, u. s. f., das heißt die Elektrizität strömt zwischen den beiden Belegungen der Leidener Flasche hin und her in elektrischen Schwingungen oder Wellen, die allmählich abklingen und deren Wirkung sich nach allen Seiten ausbreitet. *B. W. Feddersen* (1858) hat Bilder eines solchen Funkens mit einem rotierenden Hohlspiegel auf eine lichtempfindliche Platte geworfen und photographiert. Die Bilder des elektrischen Funkens zu verschiedenen Zeiten liegen dann an verschiedenen Stellen der Photographie, und um so weiter voneinander entfernt, je schneller der Spiegel rotiert. Der Vortragende projizierte solche Photographien auf einen weißen Schirm. Die dunkelsten Stellen der Funkenbilder lagen bald links bald rechts. Die Stromrichtung wechselte also in den aufeinanderfolgenden Partialfunken. Der klatschende Funken besteht aus hin- und hergehenden elektrischen Strömen oder Wellen.

[1]) Festsitzung zur Feier des 50jährigen Bestehens des Naturhist.-medizin. Vereins zu Heidelberg am 19. Januar 1907.

Digitized by Google

Ähnlich wie bei den Schwingungen der Luft in einer Orgelpfeife ist die Schwingungsdauer der Elektrizität um so größer, je länger der Leitungsdraht ist, je mehr Elektrizität die Leidener Flasche faßt, zwischen deren Belegungen die Elektrizität hin- und hergeht, und je größer der Reibungswiderstand ist, den die Bewegung der Elektrizität durch Induktionswirkung findet.

Neunzehn Jahre später zeigte *H. Hertz* (1887), daß sich diese elektrischen Wellen mit der Geschwindigkeit des Lichtes (300 Millionen Meter in der Sekunde oder 30 Ohm) in der Luft nach allen Seiten ausbreiten. In einem geraden Leitungsdraht können sich elektrische Wellen von verschiedener Schwingungsdauer und verschiedener Wellenlänge bilden, wie in einer Orgelpfeife. Eine halbe Wellenlänge des tiefsten Tones oder der langsamsten elektrischen Schwingung ist gleich der Länge der Orgelpfeife oder des Leitungsdrahtes. Die tiefsten Töne der Orgel haben 10 m Wellenlänge. Die elektrischen Schwingungen von *Feddersen* hatten eine Wellenlänge von 1500 m, von *Hertz* $^2/_3$ m.

Wie die Schwingungen der Orgelpfeifen sich in der Luft fortpflanzen und eine Saite durch Resonanz zum Mitschwingen bringen können, können auch die Schwingungen eines elektrischen Vibrators oder Senders sich in der Luft fortpflanzen und durch Resonanz in einem entfernten Leitungsdraht, einem elektrischen Resonator oder Empfänger, elektrische Schwingungen erregen, und an einer Unterbrechungsstelle dieses Leitungsdrahtes elektrische Funken erzeugen. Die Funken erscheinen um so deutlicher, je mehr in Sender und Resonator die elektrischen Schwingungen gleiche Schwingungsdauer haben, je besser Sender und Resonator in elektrischen Einklang gestimmt sind. Der Vortragende zeigt dies an einem von *Lodge* angegebenen Apparat. Werden in einer Leidener Flasche mit kurzem Schließungsbogen und einer Funkenstrecke, deren beide Belegungen mit einem Induktorium verbunden sind, Funken und elektrische Schwingungen erzeugt, so treten in einer zweiten ähnlichen Leidener Flasche mit kurzem Schließungsbogen und Funkenstrecke elektrische Schwingungen und Funken auf, solange die Schließungsbogen des Erregers und Empfängers gleiche Länge haben. Ist die Länge ungleich oder schiebt man zwischen Erreger und Empfänger eine Metallplatte ein, so fehlen die Funken des Empfängers. Elektrische Resonanz ist nicht mehr vorhanden.

Hertz hat 1887 mit den kleinen Funken solcher elektrischen

Digitized by Google

Resonatoren die Wellenlängen elektrischer Schwingungen bestimmt.

Anstatt die elektrischen Funken direkt mit dem Auge zu beobachten, kann man sie mit einem Fritter oder Kohärer wahrnehmen. *Priestley* hatte 1767 gefunden, daß der elektrische Funken die Oxydschicht durchbricht, welche die einzelnen Glieder einer Metallkette bedeckt, und dadurch die Metallkette besser leitend macht. 1890 fand *Branly*, daß Metallpulver oder ein Haufen mit Oxyd bedeckter Metallkörner von großem elektrischen Widerstand durch elektrische Funken einen kleinen elektrischen Widerstand bekommen, indem die Oxydschicht an den Berührungsstellen der Körner gesprengt und metallische Berührung hergestellt wird. Durch Klopfen wird das Metallpulver wieder schlecht leitend und bekommt wieder einen großen Widerstand, indem die Körnchen durcheinander geschüttelt werden und wieder mit Oxyd bedeckte Stellen sich berühren. Ein solches mit Metallpulver gefülltes Glasröhrchen heißt ein Fritter oder Kohärer.

Die drahtlose Telegraphie von *Guglielmo Marconi* (1896) benutzt jetzt als elektrischen Resonator einen Fritter mit Silberkörnchen, die mit einer sehr dünnen Oxydschicht bedeckt sind. Der Fritter ist gleichzeitig mit einem Elektromagneten in den Schließungsdraht einer galvanischen Kette eingeschaltet. Die elektrischen Wellen des Senders erregen im Resonator des Empfängers unsichtbare elektrische Funken, machen den Fritter leitend, den Elektromagneten magnetisch. Der Elektromagnet ist ein sogenannter *Wagner*scher Hammer, trägt einen Anker mit Klöppel, der hin- und hergeht, wie bei einer elektromagnetischen Schelle, und gegen den Fritter klopft. Solange Fünkchen im Fritter entstehen, ist der Elektromagnet magnetisch, solange keine Fünkchen entstehen, unmagnetisch. In dem Schließungsdraht liegt gleichzeitig der Relais-Magnet eines Morse-Telegraphen. Der Morse-Telegraph schreibt auf einem ablaufenden Papierband blaue Striche, solange der Fritter leitend ist, solange die Fünkchen dauern, solange der Sender elektrische Schwingungen aussendet.

Ferdinand Braun (1901—03) benutzt für die drahtlose Telegraphie einen Erreger und Resonator von gleicher Schwingungsdauer durch passende Wahl der eingeschalteten Leidener Flaschen und Leitungsdrähte. Die Tonhöhe der elektrischen Schwingungen des Senders und Empfängers sind also genau aufeinander abgestimmt. Sender und Empfänger sind jeder mit zwei großen

Digitized by Google

Drahtnetzen, sogenannten Antennen, verbunden, welche in 2 bis 20 m Entfernung übereinander liegen. Diese Antennen übertragen die elektrischen Schwingungen auf die Luft und nehmen sie aus der Luft auf. An dem vorgeführten Apparat der Gesellschaft „Telefunken" konnten elektrische Wellen mit 30 oder 50 m Wellenlänge übertragen werden. Die Resonanz und die Zeichen des Morse-Telegraphen blieben aus, wenn Sender und Empfänger auf verschiedene elektrische Wellenlänge oder Tonhöhe gestimmt waren.

Die elektrische Tonhöhe oder Wellenlänge der Empfänger auf den verschiedenen Hafenplätzen, Kriegsschiffen, Ozeandampfern usw. ist verschieden und die elektrische Tonhöhe des Senders wird zu der des Empfängers passend gewählt. Gleichgestimmte Empfänger an verschiedenen Orten der Erde empfangen gleichzeitig die elektrischen Wellen des Senders, können gleichzeitig die Telegramme der drahtlosen Telegraphie lesen.

Die elektrischen Wellen werden vom Erdboden und Meer um so besser reflektiert, die Zeichen der drahtlosen Telegraphie um so besser übertragen, je größer die Wellenlänge der elektrischen Wellen im Vergleich mit den Unebenheiten des Bodens ist. Daher benutzt die Technik Wellenlängen von 350 m, in neuester Zeit sogar bis 1500 m. Die Drahtnetze des Senders und des Empfängers müssen dann sehr weit auseinander liegen und erfordern sehr hohe Türme.

Bei größeren Entfernungen (über 1000 Kilometer) wird der Morse-Apparat des Empfängers durch ein Telephon ersetzt, in welchem man die elektrischen Funken des Senders knacken hört. Länger oder kürzer dauerndes Knacken entspricht den Strichen und Punkten der Morseschrift und überträgt so durch seinen Rhythmus deren Zeichen auf das Gehör.

Digitized by Google

Über die Entwicklung der Psychiatrie in den letzten 50 Jahren.[1])

Von F. Nissl.

Mit Rücksicht auf die schon so sehr vorgeschrittene Zeit hätte ich am liebsten verzichtet, den von mir angekündigten Vortrag über die Entwicklung der Psychiatrie während des Bestehens unseres Vereines abzuhalten. Da jedoch Herr *von Rosthorn* mit Rücksicht auf meinen Vortrag die Psychiatrie nicht erwähnt hat, so möchte ich doch das Fach, das ich hier zu vertreten die Ehre habe, nicht völlig ignoriert wissen, um so weniger, als gerade Heidelberg eine nicht zu unterschätzende Rolle in der Entwicklung der klinischen Psychiatrie während der letzten 50 Jahre zukommt. Ich bin es nicht nur Ihnen schuldig, sondern auch dem Kollegen *Braus*, der noch nach mir sprechen soll, mich ganz kurz zu fassen. Verzeihen Sie mir, wenn ich, um Ihre Geduld nicht allzusehr in Anspruch zu nehmen, nicht den von mir ausgearbeiteten Vortrag halte, sondern Ihnen aus demselben gewissermaßen ein Referat gebe, das nur die markantesten Züge der Entwicklung der Psychiatrie enthält. Auch hoffe ich nicht von Ihnen mißverstanden zu werden, wenn ich bei dieser festlichen Gelegenheit speziell den Heidelberger Anteil an der Entwicklung meines Faches besonders betone.

Um die Entwicklung der klinischen Psychiatrie in Deutschland während der letzten 50 Jahre verstehen zu können, ist es wohl zweckmäßig, auch die äußeren Bedingungen zu streifen, welche für ihre Entwicklung in Betracht kommen.

Noch sind keine 100 Jahre verflossen, seit in Deutschland die erste wirkliche Irrenanstalt errichtet wurde (1811). Bei der Gründung unseres Vereines besaß Deutschland 23 Anstalten für Geisteskranke. Heute dagegen bestehen im Reiche mehr als 300 öffentliche und private Anstalten, eine Zahl, die von Jahr zu Jahr noch immer zunimmt. Diese gewaltige Entwicklung wäre

[1]) Festsitzung zur Feier des 50jährigen Bestehens des Naturhist.-medizin. Vereins zu Heidelberg am 19. Januar 1907.

Digitized by Google

nicht möglich gewesen, wenn nicht den Geistestörungen eine weit über die erkrankte Person hinausreichende Tragweite zukommen würde.

Vor 50 Jahren stand die Psychiatrie etwas fremdartig neben dem Gesamtgebiete der Medizin. Damals war es noch oberster Grundsatz der Irrenärzte, die Irrenanstalten in möglichst isolierter Lage zu erbauen. Die Folge war, daß auch die Irrenärzte mit ihrer Wissenschaft isoliert blieben. Ganz besonders trugen die deutschen Naturforscherversammlungen dazu bei, daß die Irrenärzte aus ihrer Isolierung heraustraten. Bedeutsam in dieser Richtung war die Naturforscherversammlung in Eisenach 1860, auf der die psychiatrische Sektion die Erbauung von Irrenanstalten in der Nähe von Universitätsstädten und die Errichtung psychiatrischer Lehrstühle anstrebte. 1864 wurden die ersten Ordinariate für Psychiatrie geschaffen, allein der klinische Unterricht war noch nirgends der Bedeutung unseres Faches entsprechend eingerichtet. Anfangs der siebziger Jahre befanden sich in der Nähe von 8 Universitätsstädten große öffentliche Irrenanstalten, deren Leiter gleichzeitig Dozenten waren — ein Modus, der trotz seiner offenkundigen Mängel selbst heute noch nicht völlig verschwunden ist. An einigen Universitäten gab es Ende der siebziger Jahre überhaupt noch keinen klinischen Unterricht, zum Teil begnügte man sich mit theoretischen Vorlesungen.

Die 1864 in Berlin errichtete Professur erhielt *Wilhelm Griesinger*. Sein Name ist mit der Entwicklung der klinischen Psychiatrie aufs innigste verknüpft. Von weittragendster Bedeutung war sein 1868 veröffentlichtes Reformprogramm über die weitere Entwicklung der Irrenanstalten Deutschlands. Bis dahin kannte man in Deutschland nur die Kasernierung der Geisteskranken in geschlossenen Anstalten und unterschied getrennte Heil- und Pflegeanstalten oder Anstalten, welche gleichzeitig heilbare und unheilbare Kranke verpflegten.

Griesinger hatte im Auslande freiere Verpflegungsformen, wie die familiäre Verpflegung und die Verpflegung in landwirtschaftlichen Kolonien, persönlich kennen gelernt. Besonders tiefen Eindruck hatte auf ihn die von *Conolly* (1856) in England eingeführte No-restraint-Behandlung gemacht, d. h. man suchte die bis dahin angewendeten mechanischen Zwangsmittel durch eine möglichst intensive Beschäftigung mit den Kranken und

Digitized by Google

durch eine ununterbrochene persönliche Beaufsichtigung der letzteren überflüssig zu machen. Um aber die Kranken unter beständige persönliche Beaufsichtigung nehmen zu können, wurden zuerst von *Parchappe* (1853) Wachsäle mit ununterbrochener Tages- und Nachtwache eingerichtet. Späterhin kam dazu noch die systematische Bettbehandlung der Kranken in den Wachsälen, so daß die Irrenanstalt immer mehr ihren spezifischen Charakter verlor und die Eigenschaft eines gewöhnlichen Hospitales erhielt.

In seinem Reformprogramm verwarf *Griesinger* die bis dahin übliche Unterscheidung von Heil- und Pflegeanstalten und forderte, daß außer den großen, zu längerer Verpflegung der Kranken eingerichteten Anstalten, kleine, höchstens 60—150 Plätze enthaltende Aufnahmeanstalten in den größeren Städten eingerichtet werden müßten. Diese kleineren Stadtasyle sollten den Zweck haben, möglichst rasch frisch Erkrankte in geeigneter Weise zu versorgen, sodann aber aus der Menge der zuströmenden Kranken diejenigen auszusuchen und weiterzubefördern, die voraussichtlich einer längeren Behandlung und der Hülfsmittel der großen Irrenanstalt bedürfen. Die letzteren sollten aus offenen und geschlossenen Abteilungen kombiniert sein, wobei die offenen Abteilungen in Form landwirtschaftlicher Kolonien einzurichten seien.

Die Einrichtung der Stadtasyle sollte möglichst einfach sein und sich von einem gewöhnlichen Hospitale nicht sehr unterscheiden. Das Wesentliche in demselben war eine Wachabteilung mit ununterbrochener Tages- und Nachtwache, in der die Kranken im Bette behandelt werden. Angegliedert an die Wachabteilung waren zwei Isolierzimmer mit den notwendigen Nebenräumlichkeiten. Außerdem sollte das Stadtasyl noch eine Abteilung für ruhige, nicht mehr bettlägerige Kranke enthalten.

Diese wie andere städtische Hospitäler in der Stadt oder in ihrer unmittelbarsten Nähe zu erbauenden Stadtasyle sollten nach *Griesinger* das Vorbild für die zu errichtenden psychiatrischen Kliniken sein. Fügt man zu einem in einer Universitätsstadt gelegenen Stadtasyl noch einen Hörsaal und die notwendigen wissenschaftlichen Laboratorien hinzu, so wird aus einem Stadtasyl eine psychiatrische Klinik. Als unabweisliche Lebensbedingung für eine psychiatrische Klinik forderte *Griesinger* ihre absolute

Digitized by Google

Gleichstellung mit den übrigen Universitätskliniken, sowohl mit Rücksicht auf die wissenschaftliche Qualifikation des Leiters als auch mit Rücksicht auf die Möglichkeit, Geisteskranke ohne jegliche Formalität sofort aufnehmen zu können sowie auf die selbstverständliche Voraussetzung, alle für einen längeren Klinikaufenthalt ungeeigneten Kranken umgehend in eine größere Irrenanstalt evakuieren zu können.

Nach einem mehrere Jahrzehnte währenden Interessenkampfe zwischen der Heidelberger medizinischen Fakultät, welche seit 1837 trotz beständiger Mißerfolge immer wieder für die Interessen des psychiatrischen Unterrichtes eintrat und der sich späterhin auch die Freiburger medizinische Fakultät im gleichen Sinne anschloß und zwischen *Roller*, dem Direktor der Anstalt Illenau, der speziell die Interessen seiner Anstalt wahrnahm, wurde endlich der Wunsch unserer medizinischen Fakultät erfüllt und so wurde in Heidelberg 1879 die erste psychiatrische Klinik Deutschlands dem Betriebe übergeben. Aber die hiesige Klinik war keine psychiatrische Klinik im Sinne *Griesingers*, die den übrigen Kliniken völlig gleichgestellt war, sondern ihrer Organisation und Einrichtung nach eine Landesirrenanstalt en miniature, die außerdem noch den Zwecken des Unterrichtes dienen sollte und in der nur ein einziger kleiner Raum und ein Hörsal für Unterricht und wissenschaftliche Forschung vorgesehen war.

Der hiesigen Fakultät gelang es, in *Carl Fürstner*, dem ersten Direktor unserer Klinik, einen Professor zu finden, der, soweit es die Organisation derselben erlaubte, ihren Betrieb im Sinne eines Universitätsinstitutes leitete. Ihm ist es zu danken, daß das Areal der Klinik erheblich erweitert und, daß ein genügend großer Tierstall zu Versuchszwecken erbaut wurde. Auch hat schon *Carl Fürstner* einige Souterrainsräume zu wissenschaftlichen Untersuchungen benützt.

Nach der Berufung von *Carl Fürstner* zum Direktor der psychiatrischen Klinik in Straßburg wurde *Emil Kräpelin* 1891 Leiter unserer Klinik. Unter seiner Direktion wurden nicht nur die wissenschaftlichen Räume um ein psychologisches Laboratorium bereichert, sondern die Souterrainsräume weiterhin noch für wissenschaftliche Zwecke dienstbar gemacht.

Unter der Leitung des zweiten Direktors verdreifachten sich

Digitized by Google

allmählich die ursprünglich drei klinischen Demonstrationsstunden; darunter wurden zwei Wochenstunden auf ein forensisch-psychiatrisches Praktikum für Juristen und Mediziner verwendet; außerdem wurden eine Anzahl theoretischer Vorlesungen abgehalten; ich hebe unter diesen hervor Kriminalpsychologie, Einführung in die experimentelle Psychologie, Anatomie und pathologische Anatomie der Großhirnrinde usw. Zugleich stand sowohl Studierenden wie Ärzten ständig das anatomische und psychologische Laboratorium zur Verfügung.

Wie schon unter der Leitung des ersten Direktors gingen auch weiterhin zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten aus der Klinik hervor; ein großer Teil derselben übte einen unmittelbaren Einfluß auf die Entwicklung unserer Wissenschaft aus.

In der Krankenbehandlung führte *Kräpelin* die systematische Anwendung ununterbrochener Dauerbäder und zwar nicht nur am Tage, sondern auch in der Nacht ein, so daß sehr unruhige Kranke unter Umständen tage-, wochen- und monatelang ununterbrochen im warmen Bade sich aufhalten konnten. Dadurch ist es möglich geworden, auch noch den letzten Rest mechanischer Zwangsmittel, die Isolierzellen, zu beseitigen.

Dank dem Verständnis und dem Entgegenkommen des Kultus-Ministeriums hat *Kräpelin* die sogenannte unruhige Abteilung umgebaut und hier eine zweite Wachabteilung geschaffen, an welche das Dauerbad unmittelbar angegliedert ist. Die bisherigen Isolierzellen wurden zu offenen Separationszimmern umgewandelt. Durch diesen Umbau hat *Kräpelin* die Idee der *Griesinger*schen psychiatrischen Klinik resp. des Stadtasyls weiterentwickelt, d. h. die psychiatrische Klinik ist dadurch dem uns vorschwebenden Ideal um einen bedeutenden Schritt näher gekommen, die früher bestehenden Unterschiede zwischen einer Irrenanstalt und etwa der chirurgischen oder internen Klinik aufzuheben. Freilich konnte *Kräpelin* und seine beiden Nachfolger dieses Ideal lange nicht in der beabsichtigten Weise erreichen wegen der nun schon seit Jahren bestehenden Überfüllung der Klinik, welche nicht dadurch bedingt ist, daß sich die jährliche Aufnahmezahl von 227 Kranken im Jahre 1891 auf 587 Kranke im Jahre 1906 gesteigert hat, sondern dadurch, daß die Evakuierung der Kranken in die großen Landesanstalten wegen ihrer enormen Überfüllung sich nicht in dem notwendigen Grade vollziehen kann.

Nach der Berufung *Kräpelins* an die damals noch im Bau

Digitized by Google

befindliche psychiatrische Klinik in München im Jahre 1903 wurde *Carl Bonhöffer* 1904 sein Nachfolger, folgte aber schon nach einer halbjährigen Tätigkeit einem Rufe an die neuzuerbauende psychiatrische Klinik in Breslau.

Nachdem 1879 die erste psychiatrische Klinik eröffnet worden war, folgte in sehr langsamem Tempo die Errichtung weiterer Kliniken, welche den *Griesinger*schen Forderungen entsprechen, wie denn auch die großen neuerbauten Landesanstalten sich im großen ganzen im Sinne des *Griesinger*schen Reformplanes entwickelt haben. Vor wenigen Jahren ist endlich auch ein weiteres Postulat der von *Griesinger* geforderten völligen Gleichstellung der psychiatrischen Kliniken mit den übrigen Kliniken, nämlich die Hörverpflichtung, erfüllt worden; zugleich wurde die Psychiatrie als Examensfach in die ärztliche Approbationsprüfung aufgenommen.

Nachdem ich unter spezieller Betonung der hiesigen Verhältnisse die äußeren Bedingungen für die Entwicklung der klinischen Psychiatrie während der letzten 50 Jahre skizziert habe, will ich versuchen, auf die Entwicklung der klinischen Anschauungen selbst kurz einzugehen.

Esquirol, der Vater der klinischen Psychiatrie, welcher anfangs des vorigen Jahrhunderts zu Paris lebte, hatte aus der Masse der Erscheinungen des Irreseins vier besonders sinnfällige Symptomenkomplexe herausgehoben und lehrte, daß die verschiedenen Seelenstörungen aus der verschiedenen Kombination dieser vier Grundzustände hervorgehen. Die Nachfolger *Esquirols* machten sich dessen Anschauungen zu eigen; sie berücksichtigten aber nicht nur die Symptomenkomplexe, sondern auch deren Aufeinanderfolge, d. h. den Verlauf der Krankheit; auf diesem Wege gelang es *Calmeil* 1822 die Paralyse und *Baillarger* und *Falret* 1854 das zirkuläre Irresein als natürliche Krankheitsformen abzugrenzen.

In Deutschland dagegen zog 1840 *Zeller* aus den Anschauungen *Esquirols* und aus den Lehren *Guislains* den Schluß, daß die vier Grundzustände, die den allerverschiedensten Seelenstörungen gemeinsam sein sollen, den Inhalt einer einzigen natürlichen Geisteskrankheit bilden.

Allgemein anerkannt wurde die Einheitspsychose *Zellers* erst nach dem Erscheinen des Lehrbuches seines Schülers, des schon genannten *Wilhelm Griesinger*, im Jahre 1845. Dasselbe charak-

Digitized by Google

terisiert den Stand der klinischen Psychiatrie zur Zeit der Gründung unseres Vereins.

Nach *Griesinger* beruht das Irresein einmal auf dem krankhaften Entstehen von Affekten, die das gesamte psychische Leben beherrschen; d. h. das Irresein äußert sich entweder in depressiven Affekten, in Melancholie oder Hypochondrie oder in expansiven Affekten, in Manie oder in Wahnsinn; das anderemal beruht das Irresein auf Störungen des Denkens und Wollens mit dem Charakter der geistigen Schwäche, d. h. es äußert sich in Verrücktheit oder Blödsinn. Die Zustände, welche in der ersten Hauptgruppe enthalten sind, gehen nach *Griesinger* in der außerordentlichen Mehrzahl der Fälle den Zuständen der zweiten Reihe voran; die letzteren treten gewöhnlich nur als Folgen und Ausgänge der ersteren bei nicht geheilter Gehirnkrankheit auf. Bei einer größeren Durchschnittsbetrachtung zeigt sich innerhalb der ersten Gruppe wieder eine gewisse bestimmte Aufeinanderfolge der einzelnen Arten affektartiger Zustände. So ergibt sich eine Betrachtungsweise des Irreseins, welche in dessen verschiedenen Formen nur verschiedene Stadien eines Krankheitsprozesses erkennt, welcher zwar modifiziert, unterbrochen, umgeändert werden kann, im ganzen aber einen steten sukzessiven Verlauf einhält, der bis zum gänzlichen Zerfall des psychischen Lebens gehen kann. *Griesinger* bezieht sich auch auf die pathologische Anatomie: in der ersten Gruppe oder den ersten Stadien finden sich selten bedeutende palpable Veränderungen oder doch nur solche, welche einer gänzlichen Rückbildung fähig sind, in der zweiten Gruppe oder den Endstadien dagegen lassen sich sehr oft palpable und keiner Heilung fähige Gehirnveränderungen nachweisen. Unter Berufung auf das Zusammentreffen verschiedener Wege der Untersuchung, hauptsächlich aber wohl mit Rücksicht darauf, daß das Irresein ursprünglich auf dem krankhaften Entstehen, Herrschen und Fixiertbleiben von Affekten und affektartigen Zuständen beruht, um später in Störungen des Vorstellens und Wollens überzugehen, die nicht mehr von dem Herrschen eines affektartigen Zustandes herrühren, sondern ein, ohne tiefere Gemütserregtheit, selbständiges, beruhigtes, falsches Denken und Wollen mit dem Charakter der psychischen Schwäche darstellen, machte *Griesinger* die folgenschwere Einteilung des Irreseins in primäre noch heilbare und in sekundäre unheilbare Störungen, in die primäre Melancholie, Manie und Wahn-

Digitized by Google

sinn einerseits und die sekundäre Verrücktheit und den Blödsinn andererseits.

Damit war der Begriff der sekundären Seelenstörung geschaffen, welcher noch bestehen blieb, nachdem das primäre Vorkommen der Verrücktheit längst anerkannt war.

In dieser scharfen Unterscheidung von primären noch heilbaren und von sekundären unheilbaren Störungen lag schon der Angriffspunkt gegen die *Zeller*sche Lehre von der einen und einzigen natürlichen Geisteskrankheit, als deren radikalster Anhänger wohl *Neumann* zu nennen ist. Merkwürdigerweise führte *Griesinger*, der vor allem den verdienstvollen Versuch gemacht hat, die psychiatrische Symptomatologie in enge Verbindung mit der pathologischen Anatomie zu bringen, die Melancholie, Manie, Verrücktheit usw. trotz seiner theoretischen Ausführungen nicht als Krankheitsstadien, sondern als Krankheitsformen auf.

1876 setzte *Westphal* auseinander, daß die insbesonders von *Snell* beschriebene sogenannte primäre Verrücktheit sowohl akut wie chronisch verlaufen könne. Die Bedeutung dieser Auseinandersetzung liegt darin, daß Geisteszustände als wesensgleich hingestellt wurden, welche in ihrem Verlaufe und Ausgang total verschieden waren und daß lediglich ein besonders sinnfälliges Symptom, nämlich die primäre Störung im Vorstellungsleben unter dem Zurücktreten der Affekte, als das Wesentliche der akuten und chronischen Verrücktheit hingestellt wurde. Die 1890 von *Meynert* beschriebene Amentia verdankt ebenfalls dem hervorstechenden psychologischen Momente der Verwirrtheit ihre Aufstellung, obwohl die hierher gehörigen Zustände pathogenetisch und in der Art ihres Verlaufes grundverschieden voneinander waren.

Dadurch, daß man besonders sinnfällige Krankheitsäußerungen, wie z. B. eine das psychische Leben beherrschende depressive Gemütslage, als eine besondere Krankheitsform, als Melancholie, von anderen Krankheitsäußerungen abtrennte oder dadurch, daß man ein besonders hervorstechendes psychologisches Moment, wie die Verwirrtheit, als einzig diagnostisch richtungsgebendes Symptom für eine besondere Krankheit ansah, beging man in der Psychiatrie denselben Fehler wie einstens in der internen Medizin, bei der man ebenfalls besonders markante Symptome wie die Gelbsucht, oder die Wassersucht, oder den Husten, oder das Fieber zunächst als Krankheitsformen auf-

Digitized by Google

faßte. In der internen Medizin erwies sich vor allem die pathologische Anatomie als eine mächtige Schutzwehr gegen solche Irrtümer. Bei dem Stande der pathologischen Anatomie der Hirnrinde dagegen mußte die Psychiatrie auf diese Hülfe verzichten.

Schon anfangs der sechziger Jahre wandte sich *Kahlbaum* gegen die bisherige Methode der Aufstellung von psychischen Krankheitsformen und wies auf die dabei gemachten Fehler hin. Einmal lasse man sich dabei nicht von der Beobachtung, sondern von vorgefaßten psychologischen Lehren leiten; der zweite Fehler sei genau derselbe, den man in der internen Medizin begangen habe, indem man die Gelbsucht, die Wassersucht, den Husten usw. nicht als Krankheitsstadien oder Krankheitszustände oder Symptomenkomplexe, sondern als Krankheitsformen aufgefaßt habe. *Kahlbaum* forderte daher vor allem eine scharfe Auseinanderhaltung von Krankheitszuständen und Krankheitsformen. Er setzte des weiteren auseinander, daß man nur auf dem Boden methodischer vorurteilsfreier Beobachtung zu den in der Natur wirklich vorkommenden Krankheitsformen gelangen könnte, und zwar wiederum nur dadurch, daß man alle Krankheitszeichen, also auch die Ätiologie, den Krankheitsverlauf und den Krankheitsausgang berücksichtigt.

In den sechziger und siebziger Jahren bemühten sich *Kahlbaum* und sein Schüler *Hecker*, diesen Anschauungen Geltung zu verschaffen. Die Frucht dieser Bemühungen war die Umgrenzung der Katatonie durch *Kahlbaum* im Jahre 1874 und der Hebephrenie im Jahre 1876 durch *Hecker*.

Kahlbaums Anschauungen wurden von den Irrenärzten wenig beachtet. Durch die allgemeine Anerkennung der Wesensgleichheit der akuten und chronischen Verrücktheit hatte die alte Forschungsmethode definitiv den Sieg davongetragen.

Das starre Festhalten an der alten Forschungsmethode war der Entwicklung der klinischen Psychiatrie nicht förderlich. Dennoch wurden in den drei Jahrzehnten, die auf *Griesinger* folgten, unsere Kenntnisse nach den verschiedensten Seiten hin erweitert und bereichert.

So gab, um aus der großen Fülle des vorliegenden Materiales nur einiges zu nennen, *Westphal* eine genaue Begriffsbestimmung und Darstellung der Zwangsvorstellungen und der konträren Sexualempfindung; *Mendel* hat sich um die Lehre der progressiven Paralyse verdient gemacht, *Fürstner* die ver-

Digitized by Google

schiedenen Formen des Altersblödsinns, *Sammt* die auf dem Boden der Epilepsie entstandenen Geistesstörungen geschildert; eine Monographie *Hitzigs* beschäftigte sich mit dem Querulantenwahnsinn usw. *Charcot* verdanken wir die Auffassung, daß die Hysterie eine vorwiegend psychische Störung darstellt. Weiterhin wurden unsere Kenntnisse des Kretinismus, den *Baillarger* zuerst schilderte, erweitert, ebenso der Vergiftungspsychosen, insbesondere der Alkoholvergiftung; ganz besonders hervorzuheben ist eine ätiologische Richtung, welche von *Morel* ausging und den Begriff der Entartung, der Degeneration schuf, und in welcher *Magnan*, wohl der einflußreichste Psychiater Frankreichs, weiter arbeitete. Zwar gelang es *Magnan* nicht, die Geistesstörungen der Entarteten von den übrigen Psychosen scharf abzugrenzen; immerhin aber hat er den Begriff der Degeneration enger gefaßt als *Morel*, und uns vor allem mit jenem breiten Zwischengebiet näher bekannt gemacht, das zwischen der geistigen Gesundheit und den ausgesprochenen Psychosen besteht; ebenso wichtig sind seine Darlegungen über den Zusammenhang von Geisteskrankheiten mit den sogenannten funktionellen Nervenkrankheiten, den Neurosen. *Morel* war ferner der Vorarbeiter von *Lombroso*, dem Vater der modernen Kriminalanthropologie. Auch eine Reihe von Lehrbüchern sind in diesem Zeitraum entstanden; ich nenne unter den deutschen Lehrbüchern nur das wohl am meisten verbreitete, das Lehrbuch von *Krafft-Ebing;* auf dem Gebiete der forensischen Psychiatrie wurden besonders die Fragen der Zurechnungsfähigkeit diskutiert; und so wären noch manche Einzelheiten zu erwähnen, die in diesen drei Jahrzehnten nach *Griesingers* Tod Bearbeiter gefunden haben; ich erinnere beispielsweise nur an das Studium der das Irresein so häufig begleitenden körperlichen Störungen. Aber trotz aller Errungenschaften fehlte der Psychiatrie in diesen dreißig Jahren doch der große Zug, und es läßt sich nicht leugnen, daß das Interesse für klinisch-psychiatrische Fragen von Jahrzehnt zu Jahrzehnt deutlich abnahm.

Es waren nicht die unfähigsten Irrenärzte, welche der klinischen Psychiatrie mehr und mehr den Rücken kehrten und sich dem Studium des Gehirnbaues zuwandten.

Es ist wohl eines der glänzendsten Blätter in der Geschichte der Psychiatrie, das über die Anteilnahme der Irrenärzte an der Entwicklung und den Fortschritten der Hirnanatomie berichtet. Ich nenne nur die Namen *Meynert, Gudden, Flechsig, v. Monakow,*

Digitized by Google

Wernike, Forel usw. Doch die Medaille hat auch eine Kehrseite: Trotzdem wir allen Grund haben stolz zu sein auf unsern Riesenanteil an der Entwicklung der Hirnanatomie, so töricht wäre es, zu verschweigen, daß die Unsumme von Arbeitskraft, Zeit und Intelligenz, welche das Studium der Hirnanatomie seit Ausgang der sechziger Jahre verschlungen hat, für die klinische Psychiatrie so gut wie verloren war.

Es war ein schwerer Fehler, daß man nicht klar erkannte, daß die Lehre vom Hirnbau so lange nicht mit der Lehre von den Geisteskrankheiten in einem direkten Zusammenhang stehen kann, so lange nicht die Beziehungen zwischen Hirnbau und Hirnfunktion bekannt sind, und davon kann heute noch nicht die Rede sein.

Während die Hirnanatomie über ausgezeichnete Forschungsmethoden verfügte, waren mit der mangelhaften Methode der klinischen Psychiatrie große Erfolge nicht zu erzielen. Es war daher natürlich, daß die Forschungsrichtung in der Psychiatrie immer mehr die hirnanatomischen Probleme bevorzugte. Diese hirnanatomische Forschungsrichtung übte auf die klinische Psychiatrie vielfach einen direkten schädlichen Einfluß aus; denn wie man früher mit psychologischen Vorurteilen an die Symptome des Irreseins herantrat, so jetzt mit spekulativ-anatomischen Lehren. So führte z. B. *Meynert* das für die Amentia diagnostisch richtungsgebende Symptom der Verwirrtheit auf eine Herabsetzung der Leitungsfähigkeit der Assoziationsbündel zurück.

Die Hirnanatomie erwies sich nicht einmal als Grundlage für die wichtigste Hülfswissenschaft der Psychiatrie, nämlich für die pathologische Anatomie der Hirnrinde; denn die damals allgemein anerkannte *Meynert*sche Lehre, daß die verschiedenen Funktionen der Zentralorgane einzig und allein auf die verschiedene Verknüpfungsweise lauter gleich gebauter und gleich funktionierender Nervenzellen beruhen, war der denkbar größte Hemmschuh für die Entwicklung einer pathologischen Anatomie der Hirnrinde. Tatsächlich knüpfte dieselbe an die Untersuchungen von *Max Schultze, Gerlach* und *Deiters* an, welche vor der Periode der hirnanatomischen Forschungsrichtung liegen, und entwickelte sich Ende der achtziger Jahre dank den Fortschritten der mikroskopischen Technik ganz unabhängig von der hirnanatomischen Forschung.

Während diese Forschungsrichtung bis Mitte der neunziger

Digitized by Google

Jahre die vorherrschende war, trat von da ab ein Umschwung zugunsten der klinischen Forschung ein, der sich an den Namen *Kräpelins* knüpft.

Die in den vier ersten Auflagen seines Lehrbuches vorgetragene Psychiatrie entsprach im wesentlichen den damals herrschenden Anschauungen. In der 1896 erschienenen fünften Auflage seines Lehrbuches verließ er den symptomatologischen Standpunkt und ging, sich die Forschungsmethode *Kahlbaums* zu eigen machend, endgültig zum klinischen Standpunkte über. Bei der Abgrenzung der Krankheitsformen ließ er die Bedeutung der Symptome hinter den Gesichtspunkten zurücktreten, die sich aus den Entstehungsbedingungen, aus dem Verlaufe und dem Ausgang der einzelnen Störungen ergaben. Ganz besonders wies *Kräpelin* auf die praktische Wichtigkeit der Prognose hin, ein Moment, auf das *Hecker* schon vor 20 Jahren aufmerksam gemacht hatte. *Kräpelin* betonte nämlich die Sicherheit, mit der man bei den nach der Forschungsmethode *Kahlbaums* umgrenzten Krankheitsformen den zukünftigen Gang der Dinge vorauszusagen imstande sei.

Die Unterschiede zwischen *Kräpelins* fünfter Auflage und den damals verbreiteten Lehrbüchern waren groß. Die von *Griesinger* aufgestellte Einteilnng von primären und sekundären Störungen waren völlig ausgemerzt; die Begriffe Melancholie und Verrücktheit sowie die *Meynert*sche Amentia hatten eine ganz andere Bedeutung erhalten. Die von *Kahlbaum* und *Hecker* aufgestellten Krankheitsformen der Katatonie und Hebephrenie wurden von *Kräpelin* erweitert und mit noch anderen Störungen in der Krankheitsgruppe der Verblödungsprozesse vereinigt. Auch das von *Falret* und *Baillarger* zuerst aufgestellte und allgemein anerkannte zirkuläre Irresein und so noch manche andere Störungen wurden in neuer Beleuchtung dargestellt.

Stießen auch die von *Kräpelin* vorgetragenen Anschauungen zunächst auf einen allgemeinen Widerspruch, so ließ sich doch eines nicht leugnen: es war ein neuer Aufschwung, ein frischer Zug in die etwas steril gewordene klinische Psychiatrie gekommen. Man fing an, sich wieder mehr für rein klinische Probleme zu interessieren nnd sich auch damit zu beschäftigen. Damit fand die Periode der hirnanatomischen Forschungsrichtung ihren Abschluß. An Stelle der hirnanatomischen Forschung trat die pathologische Anatomie der Hirnrinde als Hülfswissenschaft der kli-

Digitized by Google

nischen Psychiatrie. 1895 hatte *Kräpelin* noch eine zweite Hülfswissenschaft der letzteren dienstbar zu machen versucht, nämlich die experimentelle Psychologie. Freilich haben beide Hülfswissenschaften der klinischen Psychiatrie noch nichts genützt. In dem gegenwärtigen Stadium sind beide Hülfswissenschaften noch mit den notwendigen Vorarbeiten beschäftigt, bei welchen die klinische Psychiatrie als Führerin nicht entbehrt werden kann. Immerhin hat die pathologische Anatomie der Hirnrinde in dem letzten Jahrzehnte große Fortschritte gemacht; abgesehen von zahlreichen Einzelbeobachtungen hat sich dieselbe zu der Erkenntnis durchgerungen, daß das von ihr zunächst zu erreichende Ziel nicht darin bestehen kann, daß die von ihr aufgefundenen Veränderungen in der Hirnrinde die im Leben aufgetretenen Symptome erklären, sondern darin, daß sie vor allem verschiedenartige histopathologische Prozesse in der Rinde klar stellt; bis jetzt freilich ist das nur bei der Paralyse in dem Sinne vollständig gelungen, daß der pathologische Anatom lediglich auf Grund der untersuchten Rinde und der Feststellung des der Paralyse eigenartigen histopathologischen Prozesses und ohne jegliche Kenntnis der klinischen Erscheinungen eines Falles mit aller Sicherheit die Diagnose der progressiven Paralyse zu stellen imstande ist.

Unter den Gegnern *Kräpelins* muß wohl *Wernicke* an erster Stelle genannt werden. Letzterer hatte die Betrachtungsweise in seiner Aphasielehre in die Psychiatrie übertragen. Seine Einteilung der Geistesstörungen stützt sich im wesentlichen auf die Kombination von einer hypothetischen Rindenlokalisation und der Symptomatologie. Es kann nicht geleugnet werden, daß diese Betrachtungsweise zur Vertiefung der Symptomatologie beigetragen hat.

Der anfänglich lebhafte Widerstand gegen die klinische Forschungsmethode und ihre Ergebnisse ist längst gebrochen. Dennoch sind wir noch weit von einer endgültigen Umgrenzung von psychischen Krankheitsformen entfernt. Übrigens wurde dies von *Kräpelin* 1896 ausdrücklich anerkannt. Inzwischen haben auch in der Tat die damals von ihm umgrenzten Krankheitsformen schon manche Wandlung durchgemacht und sind bis zur Stunde noch in einer fortwährenden Umwandlung begriffen.

Jene, welche die *Kräpelin*sche Forschungsrichtung in der Psychiatrie verwerfen und ihre Ablehnung mit den beständigen

Digitized by Google

Umwandlungen der von *Kräpelin* umgrenzten Krankheitsformen begründen, haben wohl das Wesen derselben nicht erfaßt. Der Fortschritt, den die klinische Psychiatrie seit 1896 gemacht hat, liegt nicht in der Aufstellung und Umgrenzung von Krankheitsformen, sondern in der klaren Erkenntnis, daß die bis 1896 gemachten Versuche, die ungemein mannigfaltigen klinischen Krankheitsbilder der psychischen Störungen nach Krankheitsformen zu gruppieren und zu ordnen, sich als unzulänglich erwiesen haben. Weder die anatomischen noch die psychologischen Systeme, noch die ätiologische Richtung, noch der Versuch, vorwiegend auf Grund des Verlaufes die Psychosen zu umgrenzen, hat bisher zu einer befriedigenden Umgrenzung von Krankheitsformen geführt. Der große Fortschritt besteht vielmehr in der bewußten Erkenntnis, daß nur die klinische Forschungsmethode unter Kontrolle der pathologischen Anatomie zum Ziele führen kann, d. h. daß nur die auf dem Boden wahrhaft methodischer vorurteilsloser Beobachtung unter gleicher Berücksichtigung aller Krankheitszeichen, also der Ätiologie, der Symptomatologie, der Verlaufsweise und des Ausgangs gewonnenen Krankheitsformen, natürliche Krankheitseinheiten sein können. Die endgültige Feststellung von natürlichen Krankheitseinheiten setzt voraus, daß denselben ein besonderer histopathologischer Vorgang in der Großhirnrinde entspricht.

Die Gründe dafür, daß trotz dieser Erkenntnis und der auf ihr begründeten Forschungsmethode die mit letzterer gewonnene Aufstellung von Krankheitsformen sich in einem beständigen Flusse befindet und zweifellos noch sehr weit von einer endgültigen Gestaltung entfernt ist, liegen in den außerordentlichen Schwierigkeiten, mit denen unser Fach zu kämpfen hat. Von den Ursachen der Seelenstörungen wissen wir nur ganz weniges; insbesonders ist der Begriff Erblichkeit und seine Bedeutung noch sehr dunkel. Den gegenwärtigen Stand der wichtigsten Hülfswissenschaft der Psychiatrie, der Histopathologie der Großhirnrinde, habe ich bereits kurz skizziert. Kompliziert wird die histopathologische Forschung noch dadurch, daß wir neben der Feststellung verschiedenartiger histopathologischer Prozesse auch noch die Lokalisation derselben zu berücksichtigen haben, ein Ziel, dessen Erreichung eine kaum zu übersehende Reihe von Vorarbeiten noch erfordert. Weiterhin ist die jahre- und jahrzehntelange Dauer der meisten Seelenstörungen zu erwähnen, wodurch das

Digitized by Google

Urteil über den Verlauf und Ausgang eines Falles natürlich unendlich erschwert wird. Schließlich weise ich auf die schier unüberwindlichen Schwierigkeiten der Erkennung und Deutung der Symptome der psychischen Störungen hin. Während der interne Mediziner über zahlreiche Untersuchungshülfsmittel verfügt, mit denen er die Krankheitszeichen quantitativ und qualitativ genau zu bestimmen imstande ist, tritt der Psychiater, von ganz vereinzelten Hülfsmitteln abgesehen, ohne diese ans Krankenbett. Im großen ganzen ist er auf das angewiesen, was er sieht und hört, und außerdem ist die Beurteilung des Gesehenen und Gehörten mehr oder weniger subjektiv. Ja, nicht selten muß er sich mit einem undefinierbaren subjektiven Eindruck begnügen. Man hat zwar die Methoden der experimentellen Psychologie zur Erkennung und objektiven Bewertung der Symptome herangezogen. Allein praktisch haben sich nur ganz vereinzelte Methoden bewährt. Im Grunde genommen hat die Einführung der experimentellen Psychologie uns nur genauer noch mit den ganz besonders großen Schwierigkeiten bekannt gemacht, welche die Bewertung des individuellen Faktors, der individuellen Schwankungen uns bereitet, welchen auch beim geisteskranken Menschen eine hervorragende Rolle zukommt. Auf dem Gebiete des Vorstellens und Wollens besitzen wir immerhin wenigstens einige Anhaltspunkte für die Feststellung und objektive Bewertung der Symptome. Dagegen fehlt uns noch jede Möglichkeit, die Störungen des Gefühlslebens objektiv darzustellen, insbesondere der Maßstab zur Abschätzung ihrer Intensität. In allerjüngster Zeit hat man auch begonnen, die Chemie der Psychiatrie dienstbar zu machen, doch ist man über die allerersten Versuche in dieser Richtung noch nicht hinausgekommen.

Diese gedrängte Zusammenstellung der Schwierigkeiten in unserem Fache klärt Sie darüber auf, warum wir trotz der großen und vielen Errungenschaften in den letzten 50 Jahren noch unendlich weit von der endgültigen Umgrenzung natürlicher Krankheitsformen entfernt sind und warum trotz der gewonnenen Einsicht in die richtige Forschungsmethode bei der Aufstellung von Krankheitsformen die bisher aufgestellten beständig im Flusse begriffen sind; Sie ersehen aber auch daraus, welch gewaltige Aufgaben die klinische Psychiatrie noch zu lösen hat.

Digitized by Google

Pfropfung bei Tieren.[1])

Von

H. Braus.

Mit Tafel VI.

Meine Herren! Seit alters her haben die Gärtner Veredelungen von Obst- und Blumensorten durch Pfropfen erzielt, und zwar durch Pfröpflinge von wertvollen Arten, welche zufällig in der Natur vorgefunden, oder von solchen Hybriden, welche künstlich gewonnen wurden. In welchem Umfang und mit welchem Erfolg, weiß jeder Gartenfreund. Doch sind einige besonders prägnante Fälle neuerdings durch *de Vries* allgemeiner bekannt geworden: alle Kaktusdahlien, die wir heute so lieben und von denen mit jedem Jahr neue wundervollere Spielarten auf den Markt kommen, leiten die eigentümliche eingerollte Form ihrer Blütenblätter von einem einzigen Exemplar her, welches im Jahre 1872 durch einen holländischen Gärtner aus Mexiko eingeführt und nun mit allen in Europa gezüchteten Dahliavarietäten gekreuzt wurde. Stecklinge vor allem, aber auch Pfröpflinge stellen hier die Kontinuität aller dieser Formenmannigfaltigkeit mit jener ersten Ausgangspflanze her. Einzig und allein durch Pfröpflinge sind sämtliche Blutbuchen in unseren Gärten ursprünglich abzuleiten von einigen uralten Bäumen dieser Art, welche — man weiß nicht woher und seit wann — in Thüringen bei Sondershausen einen Hain bilden. Um noch ein ganz modernes Beispiel und den Mann zu nennen, welchem die neuere Garten- und Obstkultur die größten Überraschungen verdankt, *Luther Burbank*, den schnell auch in den Tagesjournalen bekannt gewordenen kalifornischen Pflanzenzüchter: Dieser sortierte seine durch Kreuzungen gewonnenen neuen Pflaumenarten, indem er 300000 verschiedene Pflaumenhybriden auf einige größere Bäume pfropfte, um das Resultat schneller überschen zu können. Nach der Beschreibung

[1]) Mit Demonstrationen. Festsitzung zur Feier des 50jährigen Bestehens des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg am 19. Januar 1907.

Digitized by Google

von *de Vries*, welcher diese Bäume sah, als sie gerade viele der erwünschten Früchte trugen, war es sehr merkwürdig, jeden mit 40—50 Sorten der verschiedensten Früchte behangen zu sehen. Diejenige Pflanze aber, welche unter allen als zweckmäßigste und beste vom Züchter herausgefunden ist, wird durch den Handel in alle Welt verbreitet, indem sie in Stücke geschnitten und als Pfröpflinge auf andere weniger edle Pflaumenbäume übertragen wird. In allen diesen Fällen ist freilich die Pfropfung nicht das eigentlich Schöpferische, aber sie ist das Mittel, leicht und zweckmäßig, anstatt fertiger Bäume und Stauden oder anstatt großer Quantitäten von Blumen und Früchten, Produktionsmöglichkeiten selbst auszubreiten, und zwar schneller und oft besser, als dies durch Samen möglich ist; sie ist Transportmittel.

Diese ungemein erfolgreichen, volkswirtschaftlich reich gesegneten Veredelungen von Pflanzen durch Pfropfen, welch letzteres auch wissenschaftlich in den Versuchen von *Vöchting* eine bedeutsame Förderung der Pflanzenphysiologie gezeitigt hat, verhalten sich gegenüber ähnlichen Versuchen beim tierischen Organismus, welche man damit häufig zusammenstellt, wie das Schlaraffenland mit seinen üppigsten Produkten, zu der schmalen Brotrinde eines Bettlers. Die Chirurgen haben sich vor allem beim Menschen und bei zum Vorversuch herbeigezogenen höheren Tieren bemüht, verloren gegangene Stücke durch Transplantationen von anderen Individuen derselben oder anderer Spezies zu ersetzen. Nur wenn man die unendlichen Mißerfolge kennt, versteht man den schließlichen Erfolg zu bewerten, den der moderne Chirurg durch Einheilung von transplantierten Knochenstücken, von Hautpartien oder sogar einer exstirpierten Niere erzielt. In sehr vielen Fällen wird das transplantierte Gewebe, falls es überhaupt einheilt, allmählich durch die Gewebe des Autositen, das heißt der Grundlage, auf welche gepfropft wurde, verdrängt und schließlich ersetzt. So wichtig und aussichtsvoll in praxi die erzielten chirurgischen Erfolge am Menschen und an höheren Tieren auch sein mögen, den Vergleich mit den technischen Zuchtresultaten der Gärtner halten sie nicht aus, eher tun dies die Transplantationen bei Regenwürmern und anderen Wirbellosen, wo Verlagerungen und Drehungen von Körperstücken durch Transplantation gelungen sind, die bei Pflanzen unmöglich zu sein scheinen.

Es haftet allen diesen Versuchen am tierischen Organis

Digitized by Google

mus ein ganz prinzipieller Unterschied gegenüber den meisten pflanzlichen Pfropfungen an, den zuerst *Claude Bernard* als wesentlich erkannte, und welcher erklärt, daß die Resultate verschiedene sind. Die erwachsene Pflanze besitzt in ihren Knospen stets offen oder potentiell bereit gehaltene embryonale Territorien, welche zur Pfropfung benutzt werden, sei es, daß ein Reis mit den ihm anhaftenden Knospen transplantiert, oder nur die einzelne Knospe einer anderen Pflanze inokuliert wird. Die Transplantationen beim Tier betreffen aber in den erwähnten Fällen ausgewachsene Gewebe, welche ihre bestimmten hoch differenzierten Fähigkeiten, aber keine besonderen embryonalen Entwicklungspotenzen besitzen. Werden sie aus ihrer typischen Umgebung herausgerissen und an einen neuen Ort verpflanzt, so wird, je verschiedener die neue Umgebung ist, um so weniger eine Erhaltung und ein Weiterleben erwartet werden können. Denn sie sind Teile eines Organismus und müssen als neuer Anteil unter fremden Nachbarteilen mit diesen in Verbindung und Austausch treten, bis das gestörte Gleichgewicht der Teile zu einem neuen Ganzen ausreguliert ist. Ganz anders bei der transplantierten Pflanzenknospe. Hier kommt es bei der Verheilung am fremden Ort seitens der ausgewachsenen Gewebeteile der Mutterpflanzen nur auf eine Herstellung der Ernährungswege für das eigentlich Produktive, die Knospe selbst an. Es ist schließlich nur eine rein äußerliche Differenz für die Knospe, ob das Stück Mutterpflanze, auf welchem sie gewachsen ist, als Steckling in eine besonders günstige Mistbeeterde gepflanzt oder in eine Nährsalzlösung im Laboratorium oder endlich in die Ernährungssäfte eines geeigneten lebenden Organismus gesenkt wird. Alles das ist nur äußerer Anreiz, welcher die in der Knospe schlummernden Kräfte erwecken und in Betrieb halten kann: doch agieren diese, einmal erwacht und in Tätigkeit, wie in einem selbständigen Organismus.

Es handelt sich also bei den Pflanzen, wenn man alles Akzidentelle abzieht, um embryonale Transplantation. Diese ist nun mutatis mutandis auch im Tierreich möglich und hier lassen sich Resultate erzielen, welche den im Pflanzenreich gewonnenen an Entwicklungsfähigkeit der Pfröpflinge und Auffälligkeit der Resultate nicht nachstehen, wenn ihnen auch für die Praxis und Ökonomik keine Bedeutung zukommt. Ich möchte Ihnen das zunächst an einem Beispiel im Bilde demonstrieren, dabei das

Digitized by Google

nähere über die Methode erwähnen und andres über eine allgemeinere Anwendung derselben anfügen. Hauptsächlich aber soll uns die Verwendbarkeit dieser Pfropfungen zur Lösung morphologischer Probleme interessieren und da ich diese an einem Ihnen geläufigen Beispiel demonstrieren möchte, werde ich mich dabei an dieselben Objekte halten, welche ich Ihnen jetzt zum Beweis des durch zweckmäßige Pfropfung bei Tieren Erreichbaren zeige (Projektion).

In Fig. 1[1]) ist eines der Ausgangsstadien beim Bombinator, unserer Feuerunke, abgebildet, bei welchem die vordere Extremität als Knospe durch das Operculum durchschimmert, während die Anlage der hinteren Extremität neben dem larvalen After frei zutage liegt. Außerdem aber ist einer anderen gleichaltrigen Larve die Anlage der vorderen Extremität nach Eröffnung des Peribranchialraumes exzidiert worden; diese wurde neben die normale hintere Extremität unseres Tieres implantiert (dorsal von ihr). Sie wächst mit der weiteren Entwicklung des Embryo heran und erreicht die Ausbildung einer typischen vorderen Extremität, wie die Photographie einer in Metamorphose befindlichen Unke schon äußerlich am ganzen Habitus und der Zahl der Finger (4) erkennen läßt (Fig. 2). Unter allen Umständen bleibt der Charakter der Anlage, welche verpfropft wird, gewahrt. Nehme ich statt der Anlage einer vorderen Extremität die äußerlich ganz ähnliche einer hinteren Gliedmaße, so behält auch diese in der weiteren Entwicklung ihre Eigenart. In Fig. 3 liegt in einem solchen Fall dorsal von der natürlichen hinteren Extremität ein überzähliges Hinterbein (mit 5 Zehen), welches dort durch Implantation der Knospe künstlich erzeugt wurde. Es ist auch ganz gleichgültig, auf welche Stelle des Körpers derartig ortsfremde Anlagen gepropft werden. Sie wachsen freilich verschieden gut an, doch hängt dies von äußeren Umständen ab, z. B. davon, ob die Larven durch ihre Bewegungen bei der Nahrungssuche leicht die ihnen beigebrachten parasitären Anhänge abstreifen und zerstoßen können oder nicht. So benutzte z. B. *Banchi*, der ebenfalls Transplantationen mit Extremitätenanlagen nach Art der

[1]) Vorläufige Skizzen nach den hier reproduzierten Originalphotogrammen befinden sich in meiner Arbeit: „Experimentelle Beiträge zur Frage nach der Entwicklung peripherer Nerven". Anatomischer Anzeiger Bd. 26, Jena 1905. Detailliertere Angaben über die Larven enthalten die dort beigefügten Figurenerklärungen und der Text.

Digitized by Google

meinigen vornahm, die Peribranchialhöhle, um in deren Schutz Knospen hinterer Gliedmaßen Wurzel fassen zu lassen. Ich zeige Ihnen hier Photographien von eigenen Versuchen, bei welchen es gelang, frei auf dem Kopf implantierte Knospen vorderer Extremitäten aufzuziehen. In Fig. 4 sehen Sie das Ausgangsstadium, in welchem wie in Fig. 1 die natürliche vordere Extremität durch das Operculum durchschimmert und die hintere neben dem After frei zutage liegt. Die ventral neben dem Auge sichtbare Knospe ist ein Implantat, welches dem Peribranchialraum einer gleichaltrigen Unkenlarve entnommen wurde. Im Gegensatz zu der typischen Entwicklung der Vordergliedmaßen, welche bis zur Metamorphose verborgen im Peribranchialraum verläuft, entwickeln sich solche Implantate auch weiterhin frei sichtbar auf der Kopfoberfläche (Fig. 5—7), und es resultiert auch hier eine, abgesehen von ihrem Standort, dem äußeren Habitus nach normale und vollständige Vordergliedmaße. Ja, es sind alle diese Pfropfungen so lebenskräftig, daß sie zu Überproduktionen imstande sind, ähnlich denen, welche als Folge von Verletzungen natürlich aufwachsender Gliedmaßen bei unseren Tieren häufig angetroffen werden und auch experimentell hervorzurufen sind *(Tornier)*. Die Photographien 8 und 9 reproduzieren solche Larven, welchen nur eine Gliedmaßenknospe eingepfropft wurde. Sie nahm auch anfänglich den Bildungsgang einer typischen Extremität; doch schon früh sproßte neben ihr eine zweite hervor, welche sich ganz gleich, aber spiegelbildlich zu ihr verhält, wie dies auch bei Mehrfachbildungen aus einheitlichem, aber nicht verlagerten Gliedmaßenanlagen der Fall ist. Der einzige Unterschied gegenüber letzteren, den ich regelmäßig nachweisen konnte, ist der, daß die hier demonstrierten akzessorischen Arme und Hände bei Bombinator nervenlos sind. Damit steht wohl der etwas schmächtigere Habitus der nachträglich produzierten Extremität gegenüber der direkt aus dem Implantat hervorgegangenen im Zusammenhang; denn letztere besitzt Nerven, und zwar solche, welche bei älteren Larven auf elektrische Reizung hin ihr Leitungsvermögen offenbaren.

Es ist verständlich, daß nervenlose Extremitäten beim Eintritt der funktionellen Periode (nach der Metamorphose) durch Nichtgebrauch immer mehr in der Entwicklung zurückbleiben und schließlich degenerieren. Es tun dies aber auch die nervenhaltigen Pfröpflinge. Auch sie sind für die Unke, welche ihre

Digitized by Google

vier normalsituierten Beine zur Verfügung hat, überflüssig und verschwinden schließlich durch Nichtgebrauch. Selbst in Fällen, in welchen ich die Anlage einer vorderen Extremität nach Exzision einer hinteren an deren Stelle verbrachte und eine Unke mit vier Gliedmaßen erzielte, von denen aber drei Arme und Hände aufwiesen und nur eine Bein und Fuß besaß (Fig. 10), war die Regenerationskraft dieser Amphibien im Wege, um die eingepfropfte Gliedmaße dauernd zu erhalten. Sie funktionierte zwar, aber nur eine kleine Weile. Dann trat durch Regeneration ein Oberschenkel auf, der bald stärker und stärker wuchs und den ihm aufsitzenden Arm mit dessen Hand wie eine tote Krücke benutzte.

Was hier zurzeit noch nicht gelungen ist, Pfröpflinge als dauernden Besitz einem Organismus einzuverleiben, ist aber deshalb im Augenblick weniger wichtig, weil die hier erreichten Stadien (nach überstandener Metamorphose) genügen, um die meisten Probleme, für deren Lösung die Transplantation uns Mittel sein soll, zu behandeln. Auch ist prinzipiell bereits von *Born* die Möglichkeit nachgewiesen worden, embryonale Implantate dauernd dem Besitzstand eines Organismus einzuverleiben. Er zog junge Frösche auf, welche aus Stücken von zwei Larven zusammengesetzt waren, einem Vorderstück und einem Hinterstück. Da das Vorderstück weiter nach hinten reichte als das Hinterstück nach vorn, so war die aus ihnen komponierte Larve im Doppelbesitz einer mittleren Region des normalen Körpers und behielt diesen auch bei. Manche von Ihnen werden diese seltsamen Tiere auf der Frankfurter Naturforscherversammlung, wo sie *Born* demonstrierte, gesehen haben.

Diese Versuche von *Born* sind überhaupt die ersten gewesen, welche die embryonale Transplantation bei Tieren, an einem großen Material, als möglich erwiesen und als sichere wissenschaftliche Methode einführten. Sie haben uns hier die Wege gewiesen; denn sie zeigten, daß man embryonale Tierkörper miteinander verheilen kann, ähnlich wie dies die Gärtner beim Kopulieren erwachsener Reiser tun. Es war ein Schritt, der sich aus den Resultaten von *Born*, welche *Morgan* u. a. nachahmten und welche *Harrison* unter besonderen Gesichtspunkten weiterführte, von selbst ergab, anstatt größere Teile zweier Tierkörper miteinander zu vereinigen, speziell die ersten Anlagen der Organe, wie Sie es soeben bei den Gliedmaßen sahen, zu

Digitized by Google

isolieren und sie nach Art des Okulierens der Gärtner auf neue Unterlagen zu pfropfen. Man kann auf diesem Wege prüfen, was aus einer beliebigen Stelle des tierischen Körpers zu entstehen vermag, indem man nach den Regeln der entwicklungsgeschichtlichen Untersuchungsmethoden alle folgenden Etappen des Entwicklungsganges durch beständige Wiederholung desselben Versuches feststellt. Wir werden noch sehen, in welcher Weise wir diese Methode der „Embryonalanalyse von Prüfungsblastemen" handhaben.

Außer Gliedmaßenanlagen habe ich selbst Kiemen- und Nierenanlagen, haben *Lewis*, *Spemann* und *Bell* Augenanlagen, *Spemann* und *Streeter* Gehörbläschen mit Erfolg transplantiert und namentlich *Spemann* hat durch spezielle Ausbildung eines besonderen Instrumentariums — aus Glas — alle die subtilen Prozeduren erleichtert, welche die Ausführung der Transplantation an diesen kleinen Objekten, namentlich an jüngsten Keimen (die nicht größer als mittlere Schrotkörner und dabei sehr weich und verletztlich sind) verlangt. Bisher hat man sich meistens auf Amphibieneier beschränkt, weil diese eine große Lebenszähigkeit besitzen und in genügender Menge leicht zu haben sind. Es gehört freilich Übung der Hand, Vertrautheit mit den modernen wissenschaftlichen Hülfsmitteln, wie dem binokularen Mikroskop und der zeichnerischen oder photographischen Festlegung der Entwicklungsetappen dazu, um hier Resultate zu erzielen; aber die Möglichkeiten in der Natur sind andrerseits so große, daß alle Mühen sich reichlich lohnen und daß wir hier vor den Anfängen einer Fülle von neuen Erfahrungen stehen, welche nutzbar zu machen nur vielen vereinigten Kräften gelingen wird.

Sie werden fragen, was gehen nun aber solche Propfungen speziell den Anatomen an? Das möchte ich mir erlauben, anstatt vieler allgemeiner Auseinandersetzungen an einem kleinen spezifisch morphologischen Kapitel, das ich aus manchen andren in ähnlicher Weise bereits behandelten herausschäle, in möglichster Abrundung darzulegen.[1])

Die Schulter des Menschen besteht aus einem außerordentlich vielgliedrigen Komplex von Muskeln, welche um den

[1]) Die entwicklungsphysiologische Anwendung der embryonalen Transplantation ist besonders von *H. Spemann* in seinem vorzüglichen Referat auf der Vers. d. Naturf. und Ärzte zu Stuttgart 1906 beleuchtet worden (s. D. mediz. Wochenschr. Nr. 41, 1906).

Digitized by Google

Gürtel (Schulterblatt und Schlüsselbein) und den Oberarmknochen herum befestigt sind, aber auch auf den Brustkorb und den Rücken, stellenweise bis zum Becken sich erstrecken und uns infolge dieser Anordnungen gestatten, eine Menge der verschiedenartigsten Bewegungen in unserer Schulter und durch diese mit unseren Armen und Händen auszuführen. Ganz im allgemeinen wissen wir aus der vergleichenden Anatomie, daß, je höher sich die Bewegungen des Armes zum Greifen spezialisieren, daß um so mehr die Last des Muskelfleisches von der Hand nach dem Arm und nach der Schulter verlagert wird, so daß nur noch mittelst feiner Transmissionen, der Sehnen, eine Kraftübertragung der lokomotorischen Apparate auf die Finger für viele der feinsten Bewegungen stattfindet. Damit im Zusammenhang steht das Bedürfnis, im Schultergürtel zwar eine verschiebbare, aber doch in jeder Stellung feststellbare Plattform zu gewinnen, von welcher aus die Motoren für Arm und Hand unmittelbar oder mittelbar wirken können. Im einzelnen wissen wir auch, in welcher Weise manche dieser rumpfwärts gerichteten Muskelverlagerungen verlaufen sind; denn manche der Muskelindividuen am Rumpf hängen noch muskulös und nervös mit jenen am Arm zusammen, von denen sie ausgingen, sie haben gleichsam noch Relikte an ihrem ursprünglichen Platz zurückgelassen, so der Latissimus den Teres major. Auch läßt sich zeigen, daß Abspaltungen von Individuen, welche auf den Rumpf gelangt sind, wie der Pectoralis minor, nicht mehr am Oberarm inserieren, sondern ihre Befestigung auf den Schultergürtel verlagert haben, hier auf das Coracoid, einen Fortsatz des Schulterblattes. Doch wäre es unrichtig, dies zu verallgemeinern und zu glauben, daß alle den Gürtel bewegenden Muskeln aus ursprünglichen Armmuskeln entstanden seien. Die intensive, namentlich auf die Beziehungen der Muskeln zu den Nerven Bedacht nehmende Bearbeitung der Schultermuskeln der Wirbeltiere durch *Fürbringer* hat verschiedene Muskelgruppen kennen gelehrt, von welchen wir annehmen, daß sie den umgekehrten Weg gegangen sind, daß sie nämlich von ursprünglichen Thoraxmuskeln erst nachträglich Lokomotoren für den Schulterapparat wurden, so der Serratus, Rhomboideus u. a. Eine dritte Gruppe von Muskeln, der Trapezius und Sternocleidomastoideus, sind ursprünglich reine viscerale Muskeln, also solche, welche von den Kiemen her sich der Gliedmaße zugesellten. Diese Verschiebung vom Rumpfe und Kopfe weg zur

Digitized by Google

Gliedmaße hin können wir aber nicht so deutlich demonstrieren wie die umgekehrt gerichtete; sie ist vielmehr aus den Anordnungen der Nerven dieser Muskeln im Nervenplexus erschlossen. Und auch bei vielem anderen, was sich der Morphologe über die Entstehung dieser Muskeln denkt, ist sein Pfadfinder im wesentlichen das motorische Nervensystem.

Denn die Entwicklungsgeschichte zeigt uns anscheinend von all den Verschiebungen der Muskelanlagen und den verschiedenen Gruppierungen, welche der vergleichende Anatom als natürliche betrachtet, nichts. Selbst wenn wir uns an die niederen Formen wenden, bei welchen zum erstenmal Schultermuskeln nach Art der unsrigen auftauchen, so entstehen im großen und ganzen die Muskeln, wenn auch nicht einzeln, so doch gruppenweise in zusammenhängenden Blastemen an der Stelle, wo sie zeitlebens liegen bleiben. Ich zeige Ihnen hier das Wachsplattenmodell einer embryonalen Haiflosse, einer der primitivsten Wirbeltierextremitäten, die es gibt. Hier sind die Gliedmaßenmuskeln noch äußerst einfach gebaut im Vergleich zu den höheren Formen. Eine Platte von inkomplett getrennten Muskelfaszikeln hebt sich und eine andere entsprechende senkt sich. Wenn im Leben abwechselnd die eine und die andere Bewegung erfolgt, so wird das Skelett der freien Extremität gehoben oder gesenkt und dadurch die Balanzierung des Körpers beim Schwimmen ermöglicht. Der Gürtel bleibt dabei fest im Rumpf liegen, wo er eingezwängt zwischen spezifischen Rumpfmuskeln ruht. Spezielle Muskeln, die am Schultergürtel oder Becken inserieren, gibt es hier noch nicht oder in seltenen Fällen nur andeutungsweise. Sie sind bei den terrestren Tieren und deren niedersten Vertretern, den Amphibien, gleich in großer Zahl da, wie Ihnen diese Tafel der Schultermuskulatur eines älteren Unkenembryo zeigt. Einige kleine Abweichungen gegenüber den erwachsenen Tieren lassen sich nachweisen und geben Aufschluß über die Beziehungen dieser Muskeln bei den verschiedenen Amphibienarten zueinander. Aber selbst beim frühesten mikroskopisch sichtbaren Auftreten der Muskelblasteme bemerken wir, daß je eine große Gruppe dem Schultergürtel dorsal und ventral anliegt. Ich habe die dorsale, welche Sie hier im Modell sehen, Deltoidesgruppe genannt, weil der diesem Muskel des Menschen entsprechende Repräsentant mit darin steckt. Auch findet sich hier die Trapeziusgruppe; bei der Auseinanderbreitung dieser Blasteme in älteren Stadien zeigt sich

Digitized by Google

ein Vertreter der Serratusgruppe gleich an seinem definitiven Platz.

Ein einseitiger Embryologe, welchem die Aussagen der mikroskopischen Entwicklungsgeschichte entscheidende Dokumente für historische Fragen sind, würde damit die Aussagen der vergleichenden Anatomie für gerichtet, für hinfällig halten.

Die Analyse der Pfropfungen gibt uns jedoch Einsicht in das entwicklungsgeschichtliche Geschehen, welches sich jenseits der augenblicklichen Grenzen des mikroskopisch Sichtbaren abspielt. Wir sehen hier „ultramikroskopisch" Muskeln sich sondern und gruppieren, mit ähnlicher Sicherheit wie etwa die Spektralanalyse über Stoffe und chemische Prozesse dann noch Auskunft gibt, wenn die optische Beobachtung mittelst des Fernrohrs versagt.

Die Muskeln der Schulter zerfallen bei den Transplantationen in drei Gruppen:

Die erste entwickelt sich nur im Pfröpfling, also in der transplantierten Gliedmaße, welche als Parasit auf einem andern Tier in fremder Umgebung aufgezogen wird. Die zweite Gruppe kommt nur an der Entnahmestelle zur Entfaltung, an welcher nach vollzogener Transplantation keine Gliedmaße existiert und auch keine neue durch Regeneration gebildet wird. Eine dritte Gruppe endlich bildet sich im Pfröpfling und an der Entnahmestelle, sie wird also zweimal erzeugt.

Fassen wir die erste Gruppe näher ins Auge, so wird das Verhalten dieser Muskeln erst dann ganz deutlich, wenn wir auch das transplantierte Skelett berücksichtigen. Es gehört zu der aufgepfropften Gliedmaße ein Schultergürtel von ganz eigenartigen Maßverhältnissen. Bei normalen Extremitäten dieser Spezies ist das Skelett von Arm und Hand etwas kleiner, schmächtiger als das von Bein und Fuß; umgekehrt ist dagegen der Schultergürtel größer und kräftiger als der Beckengürtel. Beim Implantat ist das typische Verhältnis zwischen dem Skelett der distalen Teile gewahrt, wie Sie am Modell aus dem Vergleich der implantierten vorderen und normal entwickelten hinteren Gliedmaße erkennen. Ins Gegenteil verkehrt ist aber das sonst typische Verhältnis zwischen Schultergürtel und Becken. Denn der Schultergürtel ist hier nicht größer, im Gegenteil beträchtlich kleiner als das Becken. Man kann das auch auf andre Weise erkennen. Ich habe hier eine kleine Rekonstruktion der Schultermuskeln dieses gleichen Exemplars. Es zeigt sich, daß alle Mus-

Digitized by Google

keln im Verhältnis zu den übrigen Muskeln und Skeletteilen der Extremität die typische Größe für das betreffende Entwicklungsstadium haben. Sie ragen aber über den Schultergürtel weit hinaus. Sie umkleiden ihn, wie wenn man einen Zwerg in eines Riesen Rock gesteckt hätte.

Trotz seiner Kleinheit hat der Schultergürtel alle typischen Teile: er hat eine Scapula, ein Coracoid und Procoracoid ganz wie der normale Gürtel und da, wo die drei Teile vereinigt sind, eine Pfanne für den Humeruskopf. Nur ergibt sich an letzterer, daß der Humeruskopf, welcher, wie der ganze Oberarm, normale Größe hat, nicht in die kleine Pfanne recht hineinpaßt. Er ragt mit seinem Äquator über die Pfannenränder hinaus; es ist aber auch der Pfannengrund — wie mir scheint, mechanisch durch das stärker wachsende Caput humeri — nach oben verschoben und dadurch das Coracoid gegen die Scapula ein wenig verlagert.

Für diese Erscheinungen gibt es nach allem, was wir aus der experimentellen Embryologie wissen, nur eine Erklärung. In dem Augenblick als wir die Gliedmaßenknospe an ihrer Basis zerschnitten, um sie abzuheben und zu transplantieren, muß bereits in dem Komplex von mikroskopisch ganz gleich aussehenden Zellen diejenige Gruppe fest bestimmt gewesen sein, welche den Schultergürtel, und diejenige, welche Arm- und Handskelett in der Folge zu formieren hat. Denn sonst würde die Verkleinerung der Teile nicht auf den transplantierten Schultergürtel beschränkt sein, sondern alle Skeletteile der Gliedmaße gleichmäßig betreffen. Zeichnen wir schematisch in das Blastem die dadurch festgelegten beiden Unterabteilungen der Skelettanlage ein, so kann weiterhin für die proximale, welche operativ zerschnitten wurde, gefolgert werden, daß in ihr noch nichts über die Teile bestimmt war, welche die Scapula, das Coracoid, Procoracoid, kurz die Einzelteile des Schultergürtels zu bilden haben oder daß wenigstens eine solche Entscheidung, falls sie bereits im Gange war, wieder völlig rückgängig gemacht werden konnte. Denn wäre z. B. diesseits des Schnittes das Anlagematerial für die Scapula und jenseits das für das Coracoid gelegen, so müßte im Implantat eine Scapula von normaler Größe und kein Coracoid, an der Entnahmestelle aber umgekehrt, falls dort eine Entwicklung stattfinden könnte, ein Coracoid von normaler Größe und keine Scapula zu erwarten sein. Jedenfalls könnten sich nicht alle Teile in harmonischem Verhältnis gebildet haben, wenn nicht das Material und die Bil-

Digitized by Google

dungskräfte zu der Operationszeit gleichmäßig in dem Komplex, wie wir ihn auch zerschneiden, darin steckten.

Allerdings kommt auch noch etwas anderes beim Schultergürtel in Betracht, außer der Zerschneidung bereitgestellten Materiales: nämlich die Abhängigkeit der Entwicklung desselben von anderen Faktoren. Ich kann mir denken, daß durch unseren Operationsschnitt beide Hälften der Schultergürtelanlage zwar voneinander getrennt, aber in ihrer Entwicklungsfähigkeit sonst nicht geschädigt werden würden, wie etwa Eifragmente, welche durch Zerschnürung oder Zerschüttelung aus einem ganzen Ei hergestellt werden, je einen kleineren, aber im übrigen vollständigen Embryo ergeben können. Hier entwickelt sich aber nur der Schultergürtel, welcher transplantiert wird. Das an der Entnahmestelle restierende Stück bleibt undifferenziert, aber als dichter Gewebskomplex erhalten. Beim Beckengürtel ist dies unter sonst ganz gleichen Umständen ganz anders, und, wie mir scheint, sind hier Faktoren im Spiel, welche mit der Entstehung der Gliedmaßen überhaupt zusammenhängen.

Ich beschränke mich hier auf unser Schulterproblem. Da ist nun die typische Größe der Schultermuskeln beim Pfröpfling gegenüber der atypischen Kleinheit des zugehörigen Skeletts etwas sehr Charakteristisches. Wären die Anlagen dieser Muskeln zur Zeit der Operation gerade so gelagert gewesen, wie wir sie beim ersten mikroskopischen Sichtbarwerden liegen sehen, nämlich unmittelbar neben dem Schultergürtel, so hätten sie irgendwie mit zerschnitten werden müssen und je nach dem Stadium der Determinierung des Blastems müßten Individuen an einer Seite fehlen oder alle insgesamt müßten kleiner sein. Daraus aber, daß alle, die da sind, gleiche relative Größe haben, und daß diejenigen, welche fehlen, nicht etwa solche sind, welche an einer Seite liegen, sondern daß nur solche mitten zwischen anderen Muskelindividuen, die wohl gebildet sind, unterdrückt werden, müssen wir schließen, daß keine Muskelanlagen an der Schnittstelle determiniert waren. Entweder waren zur Zeit der Operation in dem dichten Blastem überhaupt noch keine Muskeln angelegt oder diese Anlagen lagen distal vom Operationsschnitt. Wie dem auch sei, unter allen Umständen muß die Muskulatur, um welche es sich hier handelt, in der freien Gliedmaße, also in dem Transplantat selbst entstehen; sonst könnte sie nicht ihre volle Ausbildung erlangen. Und so erkennen wir, daß alle die Muskeln, welche später bei

Digitized by Google

unserem Modell über den Schultergürtel hinaus gewachsen sind, erst nachträglich diese Lage gewonnen haben. Es gilt dies besonders von drei großen Muskelindividuen, die mit unserem Pectoralis, dem Latissimus und Deltoideus komplette oder partielle Homologien darstellen. Auch gehören kleinere Muskeln hierher, deren Namen ich nicht aufzählen will, sie entsprechen im großen und ganzen dem Supra- und Infraspinatus und Subscapularis des Menschen.

Die zweite Gruppe, die nur an der Entnahmestelle zur Entwicklung gelangenden Muskeln bei unseren Transplantationen, erfährt durch die Embryonalanalyse die gleiche Beleuchtung wie die ausführlich besprochene erste Gruppe; denn auch sie sind typisch gebildet. Ihr Material entsteht also ausschließlich im Rumpf und wächst entgegengesetzt wie das der ersten Gruppe, das vom Arm aus rumpfwärts dem Schultergürtel zuströmt, von diesem Ort zum Gürtel hin. Wir haben durch unseren Operationsschnitt zwei Materialströme, welche in der Entwicklung von verschiedenen Seiten dem Punkte zuströmen, wo die Schultermuskeln unter dem Mikroskop sichtbar werden, voneinander getrennt, ehe sich ihre Fluten zu einem für unser Auge unentwirrbaren Wirbel vereinigten, und indem wir jedem Strom sein eigenes Bett anweisen konnten, ließ sich erkennen, was er für sich zu treiben vermag.

Die dritte Gruppe, welche die interessanteste, aber nicht so einfach analysierbare ist, wie die beiden besprochenen, will ich hier ganz beiseite lassen. Auch im folgenden soll von ihr, dem Trapeziussystem des Erwachsenen, abstrahiert werden.

Der vergleichende Anatom war bei seiner genetischen Einteilung der Schultermuskeln von einem gewissen Schema, einem Typus, ausgegangen, welcher durch fortgesetztes intensives und extensives Studium der im Tierreich vorkommenden Formen als das allen wechselnden Erscheinungen Gemeinsame erschlossen wurde. Die Muskeln ließen sich einordnen in solche, welche sich mit ihren Insertionen am Schultergürtel und solche, welche sich mit den Insertionen am Oberarm befestigen. Da von beiden Gruppen je eine dorsale und ventrale Untergruppe besteht, so ergeben sich vier Etagen von Muskeln und ebenso vier Etagen von Nervenfasern im Plexus, welcher die Gliedmaße innerviert. Wenn auch die Muskeln sich verschieben und verändern, so bleibt doch die vierstöckige Anordnung der

Digitized by Google

Nervenfasern bestehen. Von der Annahme ausgehend, daß hierin das Konservative und Gleichförmige bestehe, gelang es *Fürbringer*, durch die ganze Tierreihe hindurch immer wieder jedem Muskel seinen ursprünglichen Platz im Schema anzuweisen, indem er das betreffende Nervenstockwerk bestimmte und von diesem festen Ausgangspunkt aus am Nerv wie am Ariadnefaden Weg und Ziel im Labyrinth der Schultermuskeln suchte und fand. Die eine Hauptgruppe als die dem Rumpf zunächst liegende wurde von diesem, die andere ihrer Ausgangsstellung nach vom Arm abgeleitet: Musculi et Nervi thoracales und Mm. et Nn. brachiales.

Die Grundlage für diese Annahmen, auf welcher die vergleichende Anatomie basiert, ist ein feines Gefühl für die den unendlichen Mannigfaltigkeiten des Organischen zugrunde liegenden Stilprinzipien, welches durch natürliche Veranlagung und methodische Übung im Verkehr mit der Natur zustande kommt. Wir haben von Vertretern der modernen Psychiatrie gehört, daß man hier einen ähnlichen Weg zu betreten versucht, indem man sich in psychotische Zustände und Vorstellungen „einzufühlen" und sie danach abzuschätzen versucht. Und etwas ähnliches unternimmt der Historiker, wenn er längst verschollene Völker und ihre Taten vor uns lebendig erstehen läßt. Auch der Morphologe, welchem der Typus, der Stil im organischen Wechsel etwas genetisch Bedingtes, etwas Historisches ist, fühlt sich ein in Zusammenhänge der belebten Natur. Aber dem vergleichenden Anatomen steht nicht die psychologische Hülfe zur Verfügung, wie etwa dem Historiker, der frühere Menschheitsgeschlechter von ähnlichen Gedanken und Ideen beseelt weiß, wie die in seiner eigenen Brust, oder dem Psychiater, der in fließenden Übergängen zwischen Gesunden und Kranken die Brücke vom eigenen Seelenleben zu manchem abnormen psychischen Empfinden des Grenzlebens sucht. Hier tritt als Ergänzung der optischen Untersuchung die experimentelle Analyse dessen ein, was heute im embryonalen Tierkörper beim Aufbau der Gewebe und Organe sich vollzieht. Wir haben gesehen, daß heute noch Thorax- und Armmuskeln als gesonderte Gruppen je in einem ihnen spezifisch zukommenden Territorium entstehen und daß die Ströme der Muskelanlagen erst nachträglich am Schultergürtel sich mischen Hier erleben wir das, was wir als Ausgangspunkt einer großen Entwicklung vor Jahrbillionen voraussetzen, noch heute und die Beurteilung dessen, was war, erstarkt durch die Kenntnis dessen, was heute noch ist und geschieht.

Digitized by Google

Der Morphologie, welche in diesem Jahr die hundertjährige Wiederkehr ihres Namensfestes feiert — denn Goethes „Einleitung in die Morphologie", welche die Bezeichnung zuerst einführte, ist von 1807 datiert —, sind für das neue Säkulum, in welches sie eintritt, durch die experimentelle Embryologie wichtige Hülfsmittel der Erkenntnis zur Verfügung gestellt. *W. Roux* hat dies in den programmatischen Schriften, welche die moderne Entwicklungsmechanik begründeten, vorausgesagt. Alle Methoden und Wege der Ermittlung formphysiologischen Geschehens, nicht nur Transplantationen, sondern Eingriffe der verschiedensten Art müssen wir anzuwenden versuchen, um mehr als bisher in der Entwicklungsgeschichte Dokumente für sonst verloren gegangene Etappen unseres Werdeganges und für die Wege aufzufinden, welchen der historische Prozeß von Etappe zu Etappe folgte. Die Voraussetzung dafür ist der reiche Schatz von Erfahrungen und Erkenntnissen, welche die Morphologie besitzt und welche sie unter den Modernen niemandem mehr als *C. Gegenbaur* verdankt, der hier in Heidelberg, in diesem Kreise, wirkte.

Digitized by Google

Digitized by Google

(Aus neolithischen Wohngruben von Neuenheim-Heidelberg). $^1/_4$ nat. Gr.

1. Capra hircus L. (großhörnige südliche Form). Schädelfragment mit den beiden beschädigten Hornzapfen.
2. Ovis aries Studeri >< Ovis aries palustris Rüt. Hornzapfen.
3. Ovis aries palustris Rüt. Schädelfragment mit Hornzapfen.
4. Sus scrofa domesticus >< Sus palustris Rüt. Unterkieferfragment.
5. Sus palustris Rüt. Unterkieferfragment.

Carl Winters Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

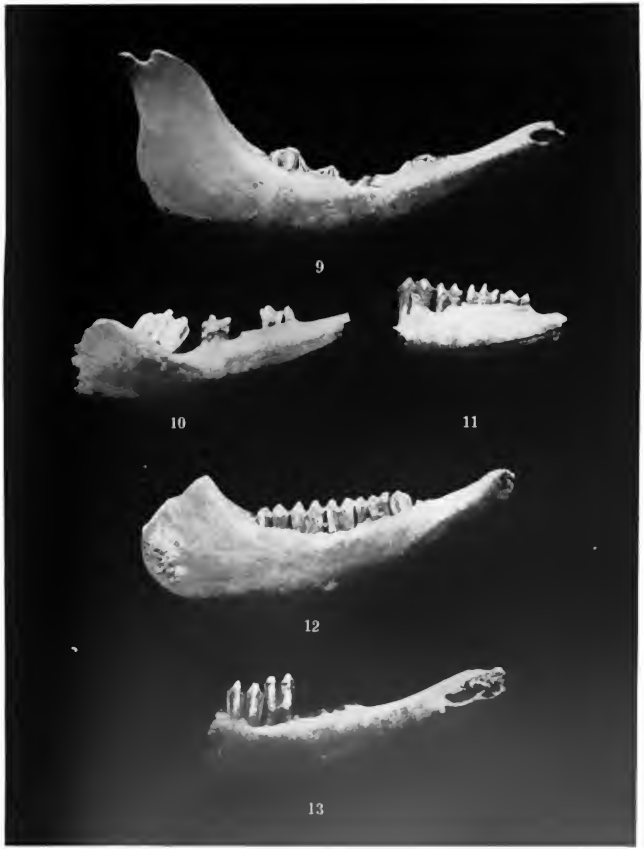
Digitized by Google

(Aus neolithischen Wohngruben von Neuenheim-Heidelberg). $^{1}/_{4}$ nat. Gr.

6 und 7. Bos taurus brachyceros $\times$ Bos taurus primigenius. Schädelfragment mit beiden Hornzapfen.

8. Bos taurus primigenius. Schädelfragment mit Hornzapfen.

Digitized by Google



(Aus neolithischen Wohngruben von Neuenheim-Heidelberg). $^1/_4$ nat. Gr.

9 und 10. Bos taurus brachycephalus. Unterkieferfragment.

11. Bos taurus brachyceros. Unterkieferfragment.

12. Bos taurus brachyceros $\times$ Bos taurus primigenius. Unterkieferfragment.

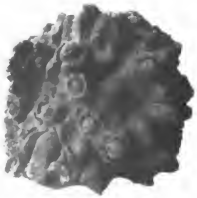
13. Bos taurus primigenius. Unterkieferfragment.

Digitized by Google

Digitized by Google

14

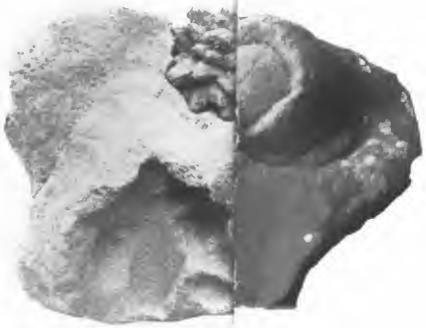
20



18

12

Digitized by Google



2

2

Digitized by Google

Digitized by Google

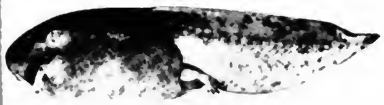


Fig. 6

Fig. 7

Fig. 10

Digitized by Google

Digitized by Google

VERHANDLUNGEN

DES

NATURHISTORISCH-MEDIZINISCHEN VEREINS

ZU

HEIDELBERG.

NEUE FOLGE.

ACHTER BAND.

ERSTES HEFT.

AUSGEGEBEN ENDE SEPTEMBER 1904.

HEIDELBERG
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1904.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Geschichte der neuern Philosophie

von Kuno Fischer.

Jubiläumsausgabe in zehn Bänden.

I. Band: **Descartes' Leben, Werke und Lehre.** 4. neu bearbeitete Auflage. gr. 8°. geheftet M. 11.—, fein Halbfranzband M. 13.—

II. Band: **Spinozas Leben, Werke und Lehre.** 4. neu bearbeitete Auflage. gr. 8°. geheftet M. 14.—, fein Halbfranzband M. 16.—.

III. Band: **Leibniz' Leben, Werke und Lehre.** 4. Auflage. gr. 8°. geheftet M. 18.—, fein Halbfranzband M. 20.—.

IV. Band: **Immanuel Kant und seine Lehre.** 1. Teil. Entstehung und Grundlegung der kritischen Philosophie. 4. neu bearbeitete Auflage. gr. 8°. geheftet M. 16.—, fein Halbfranzband M. 18.—.

V. Band: **Immanuel Kant und seine Lehre.** 2. Teil. Das Vernunftsystem auf der Grundlage der Vernunftkritik. 4. neu bearbeitete Auflage. gr. 8°. geheftet M. 16.—, fein Halbfranzband M. 18.—.

VI. Band: **Fichtes Leben, Werke und Lehre.** 3. durchgesehene Auflage gr. 8°. geheftet M. 18.—, fein Halbfranzband M. 20.—.

VII. Band: **Schellings Leben, Werke und Lehre.** 3. durchgesehene und vermehrte Auflage. gr. 8°. geheftet M. 22.—, fein Halbfranzband M. 24.—.

VIII. Band: **Hegels Leben, Werke und Lehre.** 2 Teile mit dem Bilde des Verfassers in Heliogravüre. gr. 8°. geheftet M. 30.—, in zwei feinen Halbfranzbänden M. 34.—.

IX. Band: **Schopenhauers Leben, Werke und Lehre.** 2. neu bearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8°. geheftet M. 14.—, fein Halbfranzband M. 16.—.

X. Band: **Francis Bacon und seine Schule.** 3. Auflage. gr. 8°. geheftet M. 14.—, fein Halbfranzband M. 16.—.

In der „Deutschen Revue" schreibt Th. Wiedemann in seinen „Sechzehn Jahre in der Werkstatt Leopold von Rankes": „**Ranke** suchte nach anderweitiger und anders gearbeiteter Belehrung. In Beziehung auf die Geschichte der neuern Philosophie zog er allen anderen bei weitem das Werk von **Kuno Fischer** vor, dem er Geistesreichtum und kongeniale Reproduktion der verschiedenen Systeme nachrühmte."

„. . . . Was Kuno Fischers Schriften und Vorträge so interessant macht, das ist das wahrhaft dramatische Leben, welches beide durchdringt, die innere Frische und geistige Elastizität, welche beide auszeichnet. . . . Das Werk gehört nicht nur in die Bibliothek des Fachmannes, sondern ist dazu berufen, als eines der besten Bildungsmittel allen denen zu dienen, die den höchsten Aufgaben und idealen Interessen der ganzen Menschheit ihre Aufmerksamkeit zu widmen imstande sind." (Gegenwart.)

„. . . . Fischers Eigentümlichkeit besteht in einer sonst fast nirgends erreichten Kunst, eine fremde Gedankenwelt von ihrem eigenen Mittelpunkt aus zu erleben und den Leser in der denkbar durchsichtigsten und eindringlichsten Form erleben zu lassen. . . . Kuno Fischer steht nie als überlegener, verbessernder Schulmeister hinter den dargestellten Philosophen. Dieser Geschichtschreiber läßt nicht seine Philosophen reden, sondern sie reden selbst. Sie tragen ihre eigenen Gedanken vor, nur freier, natürlicher, in einer lebhafteren, durchsichtigeren Sprache, als wir sie in ihren eigenen Werken finden, und weit fester als in ihren eigenen Werken haben sie den Zielpunkt ihrer Gedanken vor Augen. Aber diese Gedanken sind dennoch niemals verändert, niemals verschönt und niemals verbildet. Sie sind das in der Form gereinigte, im Gehalte völlig getreue Nachbild des Originaldenkers. Diese Kunst der Darstellung ist ebenso neu als notwendig. . . . Wahrlich, wer die Entwicklung des theoretischen Geistes von Descartes' bis zu Kants großen Nachfolgern zum Objekt zu machen imstande war, der hat ein schöpferisches Werk vollbracht. . . . ." (Preußische Jahrbücher.)

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

✶ ✶ Kuno Fischers Werke. ✶ ✶

Mit wahrhafter Freude und herzlicher Dankbarkeit empfangen wir die reifen Früchte, die der große Geschichtsschreiber der neueren Philosophie dem zweiten Teile seiner Arbeit, der Dichtung seiner klassischen Zeit, abgewinnt. Sein weiter Blick weiß die einzelnen Tatsachen unter große Gesichtspunkte zu bringen und so ihre Bedeutung für das Gesamtbild, dem sie sich einordnen, klar herauszuheben zu lassen. Weitere Vorzüge der kleinen Schriften Fischers bilden die feste, aufs sorgfältigste gegliederte Disposition des Stoffes, die anmutige, zwischen Prunk und Dürftigkeit glücklich die Mitte haltende Darstellung, die geschickte Auswahl der Belege, durch die er seine meist zu runden Zahlen formulierten Ansichten in schlagenden Fragen stützt, die warme Begeisterung, die bis in die Einzeluntersuchungen hinein waltet, alle philologische Trockenheit ausschließend und den Leser unwillkürlich mit sich fortreißend. (Literaturblatt für germanische und romanische Philologie.)

Goethe-Schriften. Erste Reihe. (Goethes Iphigenie. Die Erklärungsarten des Goetheschen Faust. Goethes Tasso.) 8°. geheftet M 8.—, fein Halbleder geb. M. 10.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Goethes Iphigenie. 3. Aufl. 8°. geheftet M. 1.20.
Die Erklärungsarten des Goetheschen Faust. 8°. geheftet M. 1 80.
Goethes Tasso. 3. Aufl. 8°. fein Lwd. geb. M. 6.—.

Goethe-Schriften. Zweite Reihe. (Goethes Sonettenkranz. Goethe und Heidelberg. Goethes Faust 1. Band.) 8°. geheftet M. 7.—, fein Halbleder geb. M. 9.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Goethes Sonettenkranz. 8°. geh. M. 2.—.
Goethe und Heidelberg. 2. Aufl. 8°. geheftet M. 1.—.
Goethes Faust. 1. Band. 5. Aufl. 8°. geheftet M. 4.—, fein Leinwandband M. 5.—, fein Halbfranzband M. 6.50.

Goethe-Schriften. Dritte Reihe. (Goethes Faust 2. Band. Goethes Faust 3. Band. Goethes Faust 4. Band.) 8°. geheftet M 18.—, in zwei Teilen in fein Halbleder geb. M. 22.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Goethes Faust. 2. Band. 5. Aufl. 8°. geheftet M. 4.—, fein Leinwandband M. 5.—, fein Halbfranzband M. 6.50.
Goethes Faust. 3. Band. 2. Aufl. 8°. geheftet M. 7.—, fein Leinwandband M. 8.—, fein Halbfranzband M. 8.50.
Goethes Faust. 4. Band. 8°. geheftet M. 7.—, fein Leinwandband M. 8.—, fein Halbfranzband M. 8.50.

Schiller-Schriften. Erste Reihe. (Schillers Jugend- und Wanderjahre in Selbstbekenntnissen. Schiller als Komiker.) 8°. geheftet M. 6.—, fein Halbleder geb. M. 8.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Schillers Jugend- und Wanderjahre in Selbstbekenntnissen. 2. neubearbeitete und vermehrte Auflage von „Schillers Selbstbekenntnissen". 8°. geheftet M. 4.—, fein Lwd. geb. M. 6.—.
Schiller als Komiker. 2. neubearbeitete u. vermehrte Aufl. 8°. geheftet M. 2.—.

Schiller-Schriften. Zweite Reihe. (Schiller als Philosoph. 1. u. 2. Buch.) 8°. geheftet M. 6.—, fein Halbleder geb. M. 8.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Schiller als Philosoph. 2. neubearb. und verm. Aufl. In zwei Büchern. Erstes Buch. Die Jugendzeit 1759—1789. 8°. geheftet M 2.50. Zweites Buch. Die akademische Zeit 1789—1790. 8°. geheftet M. 3.50. Beide Teile fein Lwd. geb. M. 7.50.

Kleine Schriften. Erste Reihe. (Ueber die menschliche Freiheit. Ueber den Witz. Shakespeare und die Bacon-Mythen. Kritische Streifzüge wider die Unkritik.) 8°. geheftet M. 8.—, fein Halbleder geb. M. 10.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Ueber die menschliche Freiheit. 3. Auflage. 8°. geheftet M. 1.20.
Ueber den Witz. 2. Auflage. 8°. geheftet M. 3.—, fein Lwd. geb. M. 4.—.
Shakespeare und die Bacon-Mythen. 8°. geheftet M. 1.60.
Kritische Streifzüge wider die Unkritik. 8°. geheftet M. 3.20.

Kleine Schriften. Zweite Reihe. (Shakespeares Hamlet. Das Verhältnis zwischen Willen und Verstand im Menschen. Der Philosoph des Pessimismus. Großherzogin Sophie von Sachsen.) 8°. geheftet M. 8.—, fein Halbleder geb. M. 10.—.
Daraus sind einzeln zu haben:
Shakespeares Hamlet. 2. Aufl. 8°. geheftet M. 5.—, fein Lwd. geb. M. 6.—.
Das Verhältnis zwischen Willen und Verstand im Menschen. 2. Aufl. 8°. geheftet M. 1.—.
Der Philosoph des Pessimismus. Ein Charakterproblem. 8°. geheftet M. 1.20.
Großherzogin Sophie von Sachsen, Königliche Prinzessin der Niederlande. 8°. geheftet M. 1.20.

Kleine Schriften. Dritte Reihe.
Großherzog Alexander von Sachsen. 8°. geheftet M. 1.60.

Philosophische Schriften:

1. **Einleitung in die Geschichte der neuern Philosophie.** 5. Aufl. gr. 8°. geheftet M. 4.—, fein Lwd. geb. M. 5.—. (Sonderabdruck aus der Geschichte der neuern Philosophie.)
2. **Kritik der Kantischen Philosophie.** 2. Aufl. gr. 8°. geheftet M 3.—.
3. **Die hundertjährige Gedächtnisfeier der Kantischen Kritik der reinen Vernunft. Johann Gottlieb Fichtes Leben und Lehre. Spinozas Leben und Charakter.** 2. Aufl. gr. 8°. geheftet M. 2.40.

Shakespeares Charakterentwicklung Richards III. 2. Ausgabe. 8°. geheftet M. 2.—.

Die Schicksale der Universität Heidelberg. Festrede zur fünfhundertjährigen Jubelfeier der Ruprecht-Karls-Hochschule zu Heidelberg. Dritte Ausgabe. gr. 8°. geheftet M. 2.—, fein Lwd. geb. M. 3.—.

Briefwechsel zwischen Goethe und K. Göttling. 2 Ausgabe gr. 8°. geheftet M. 3.—.

Inhalt.

Dr. **Otto Schoetensack**, Beiträge zur Kenntnis der neolithischen Fauna Mitteleuropas, mit besonderer Berücksichtigung der Funde am Mittelrhein. Mit 13 Abbildungen. 1

J. W. Brühl und **H. Schröder**, Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I. 119

Die **Gesamtsitzungen** des **Naturhistorisch-Medizinischen Vereins** finden, mit Ausnahme der Ferienmonate, regelmäßig am ersten Freitag jeden Monats statt und werden den Mitgliedern jeweils besonders angezeigt.

Von den in den **Verhandlungen** abgedruckten Arbeiten werden den Verfassern 100 Sonderabzüge unentgeltlich geliefert. **Manuskriptsendungen** bittet man an den Schriftführer Prof. **A. Schuberg**, Werderstraße 9, zu richten.

VERHANDLUNGEN

DES

NATURHISTORISCH-MEDIZINISCHEN VEREINS

ZU

HEIDELBERG.

NEUE FOLGE.

ACHTER BAND.

ZWEITES HEFT.

MIT 23 ABBILDUNGEN IM TEXT.

(AUSGEGEBEN MITTE NOVEMBER 1905.)

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1905.

Verlags-Archiv No. 71.

Digitized by Google

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Gmelin-Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

herausgegeben von

C. Friedheim,

o. ö. Professor an der Universität Bern.

Erschienen sind bisher: Lieferung 1. O_2, O_3. **Atmosphärische** Luft, bearbeitet von Dr. W. Prandtl-München; Lieferung 2, 3: **Kalium und seine Verbindungen,** (Bog. 1—8) von Dr. Fritz Ephraim-Bern; Lieferung 4 **Zink,** von Dr. W. Roth-Breslau.

Weitere Lieferungen werden schnell folgen in 3—4 wöchigen Zwischenräumen. Von 1906 an ist mit Rücksicht auf das bereits vorliegende Manuskript 14tägiges Erscheinen der Lieferungen in Aussicht genommen. Das ganze Werk ist auf etwa 80—90 Lieferungen berechnet zu je 4 Bogen zum Preise von 1.80 M.

Dr. Ed. Strauß:

Studien über die Albuminoide.

Mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine.

1904. VII, 126 Seiten. gr. 8°. M. 3.20.

„Verfasser gibt in der vorliegenden Studie über die unter dem Namen «Albuminoide» zusammengefaßte recht heterogene Gruppe von Eiweißkörpern eine Übersicht der Resultate vorliegender Untersuchungen und, im Anschluß daran, eigener Versuche wieder. Verfasser interessiert sich besonders für die näheren Abbauprodukte dieser Eiweißkörper, speziell des Spongins und der Keratine. Die Arbeit wird allen, die sich für die Chemie der Eiweißkörper interessieren, von Wert sein." **(Zentralblatt für Stoffwechsel u. Verdauungskrankheiten.)**

Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Atomtheorie.

In Umrissen skizziert

von

D. Georg Lockemann,

Privatdozent an der Universität Leipzig.

1 Mark

„Wir können diese klar und anregend geschriebene Übersicht allen denen, die sich die Geschichte der Grundlagen unserer Wissenschaft ins Gedächtnis zurückrufen und über ihren gegenwärtigen Stand orientieren wollen, auf das wärmste empfehlen." **(Zeitschrift für angewandte Chemie.)**

„Das Schriftchen gibt ein erfreuliches Zeugnis dafür ab, in welchem Maße gegenwärtig ein Experimentalchemiker sich mit allgemeinen Fragen beschäftigen darf, ohne Störung seiner wissenschaftlichen Zukunft befürchten zu müssen. Der Verf. ist sich klar darüber, daß es sich hier vielmehr um ein Zeugnis über verständnisvolle Aufnahme des Vorhandenen, als um Ergebnisse eigener Produktion handelt, doch überragt dieser warm und klar geschriebene Überblick immerhin ähnliche Darbietungen in genügendem Maße, um die Veröffentlichung zu rechtfertigen. Insbesondere den jüngeren Studenten der Naturwissenschaften wird das Schriftchen eine gern empfangene und wohltätig wirkende Anregung zum Nachdenken und Nachdenken über allgemeine Fragen sein können."

(Ostwald in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Max Eyth:

Im Strom unserer Zeit.

Aus Briefen eines Ingenieurs.

3 Bände.

Geheftet 15 M. In Leinwand 18 M.

Auch einzeln zu je 5 M. und 6 M. käuflich.

Die drei Bände in Halbfranz gebunden in Karton zusammen 20 M.

Wir Kämpfen für eine Erhöhung unseres Wirtschaftslebens, um die Fortbildung und den endlichen harmonischen Ausgleich unseres zurückgebliebenen Gesellschaftslebens und den voranschreitenden Forschungs- und Schöpfungstaten des bedeutenden mit dem induktiv-experimentellen Geist — wir können gar nicht dankbar genug sein für einen Mann wie Eyth. Mögen für uns Ingenieure die Lehrjahre-Rollen eines W. v. Siegens mehr Selbstständiges Interesse haben als Dellmännchen fühlen wir uns oft, wenn Eyth unser Spezialgebiet wohl um den Mittelpunkt die uns sehr Materialitäten, Umsätze und Geldrollen noch meines mitspielen wollen — um darum zu zeigen, daß zwar auch in unserem Berufe der Philister vom Leben verkümmern kann, hinterm Reißbrett zu Zeichentische daß aber gerade der Kampf mit den toten Naturkräften in anderen Menschen die vielseitigsten Anlagen entwickelt. Wenn das Miterleben der endlichen Details und Wechselfälle dieses Berufslebens dem Laien vielleicht auch das intimere Verständnis desselben eröffnet, dann müssen wir sagen den Umfang des Werkes (12½ S.) verzeihen der sonst durch Ermüdung des Lesers einige der treffenden Einblicke etwas verwischt, während sie bei der skizzenhaften Behandlung in den Vortäfers trübenem Dinter Pflug und Schraubstock besser hervortreten. Wenn auch mit etwas weniger dichterischer Freiheit als dort, so verdient er doch auch hier optimistisch die schwierigsten menschlichen Lebenslagen und macht so den Laien nicht nur mit neuen Gesichtsbewegungen II, 22 gegen über Naturkräften bekannt, sondern trägt ihm gleichzeitig mit lauteren Lebenswerten vermischt eine weitzugige Weltauffassung II, 2 vor, voll künstlerischen Sinnes, auch abgesehen von den recht hübschen eingestreuten Versen und den etwas simpleren Bildchen. Ja es beschämt uns geradezu, wie viele dieser vor 40 Jahren geschriebenen wirtschaftspolitischen Urteile bis heute keiner Verbesserung fähig wären.

Fast romanhaft mutet uns das Schicksal Eyths an, der stellungslos unbeschrend auch gerade Anschluß an die englische Großfirma Fowler findet, mit der er auftretigen für die er als Kulturpionier wieder und wieder den Erdball umkreuzen kann, bis schließlich ihm, der in nächsten realpolitischen Geiste nur immer nach den nächstliegenden Aufgaben greifen will, im Alter die Erfüllung seines idealen Jugendwunsches winkt: er als Ingenieur zum Organisator des deutschen Landwirtschaftsgesellschaft und so nach dem er Wilden und Heiden das Evangelium des Dampfes gepredigt hat, zum Wohltäter seines sich so sehr sträubenden Vaterlandes wird. Das ihm dies sogar sein säuberlich, während er sorgt in Ulm der Naturkräfte gezeigt, durch den Geheimen Hofrats-Titel bescheinigt.

Noch einmal, wenn die Erbitchen Werke in Laienkreisen so durchschlagen wie sie es verdienen, dann würde der Ingenieur damit eine sozialpolitische Leistung vollbringen wertvoller als neue Systeme und Theorien dieser Wissenschaft, er würde den inneren Menschen damit ausgestalten, und die Leser würden nach der Lektüre solcher Bücher Max Kraft zustimmen, der in seinem System der technischen Arbeit sagt, daß nur der Ingenieur zur allmählichen Ausgleichung des bestehenden sozialen Spannungen geeignet sei. Spricht sich Eyth doch auch mit einer milden Mißgunst und Unparteilichkeit über Arbeitnehmen aus, so Krebs und der Creuzer, während es ihm das Herz abdrückt, daß im Streik, wie überall da, wo es sich um wirkliche ernste Zwiegen zwischen Mensch und Mensch handelt, kein anderes Mittel übrig bleibt als das anderer wilder Tiere.

Für die heranwachsende Generation aber werden diese Schicksale des wanderfustigen Schwaben nur einen Ansporn werden. Wir alle wollen einen holperigen Lebensweg suchen, der uns Arbeit gewährt, ohne allzuviel an die eigene kostbare Haut zu denken . . . Wer nicht manchmal das Unmögliche wollte, was das Möglichste nie erreichen

Hermann Hasse, Berlin

In Kritischen Blätter für die gesamten Sozialwissenschaften

Inhalt.

	Seite
G. Bredig und **E. Wilke,** Periodische Kontaktkatalyse II. Mit 22 Abbildungen im Texte	105
J. W. Brühl und **H. Schröder,** Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). II	182
R. H. Weber, Die Gleichungen der Elektrodynamik für bewegte Medien, abgeleitet aus einer Erweiterung des Faradayschen Gesetzes. Mit einer Abbildung im Texte	201
R. Gans, Die Grundgleichungen der Elektrodynamik	208
Ludwig Wilser, Die Urheimat des Menschengeschlechts	220
J. W. Brühl und **H. Schröder,** Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). III	246
Vereinsnachrichten	I
Verzeichnis der vom 1. April 1904 bis 15. Oktober 1905 eingegangenen Druckschriften	III

Die **Gesamtsitzungen** des **Naturhistorisch-Medizinischen Vereins** finden, mit Ausnahme der Ferienmonate, regelmäßig am ersten Freitag jedes Monats statt und werden den Mitgliedern jeweils besonders angezeigt.

Von den in den **Verhandlungen** abgedruckten Arbeiten werden den Verfassern 100 Sonderabzüge unentgeltlich geliefert. **Manuskriptsendungen** bittet man an den Schriftführer Prof. **A. Schuberg,** Werderstraße 32, zu richten.

C. WINTER'SCHE BUCHDRUCKEREI.

MAY 19 1909

Anat.

VERHANDLUNGEN

DES

NATURHISTORISCH-MEDIZINISCHEN VEREINS

ZU

HEIDELBERG.

NEUE FOLGE.

ACHTER BAND.

DRITTES UND VIERTES HEFT.

MIT 2 TAFELN UND 1 PORTRÄT UND 34 ABBILDUNGEN IM TEXT.

(AUSGEGEBEN MITTE APRIL 1907.)

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1907.

Verlags-Archiv Nr. 150.

Digitized by Google

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Lehrbuch
der
allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie.
In elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen.

Von **F. W. Küster.**

Vollständig in etwa 12 Lieferungen zum Subskriptionspreis von je 1.60 Mk.

Es fehlt der medizinischen Literatur nicht an sogenannten „gemeinverständlichen" Schriften, in denen versucht wird, die Gesetze der physikalischen Chemie „ohne jede Vorkenntnis" auf wenig Seiten zu erläutern. Wir lieben solche oberflächliche, jedem Antrieb zu eigenem Denken ausweichende Darstellungen nicht und sind der Ansicht, daß die Grundlagen der exakten Wissenschaften für die Studierenden aller Disziplinen die gleichen sein müssen. Erst beim speziellen Ausbau ist eine Spezialisierung je nach dem betreffenden Fach erwünscht. Uns schweben nach dieser Richtung vornehmlich jene Lehrbücher der Chemie für Mediziner vor, die gestatten, in wenig Stunden das ganze Gebiet der Chemie zu durchfliegen. Küster liefert uns in seinem Werke keine für irgendeine Spezialdisziplin zurechtgelegte Darstellung. Wir haben eine gründliche, klare und übersichtliche Durcharbeitung des im Titel umgrenzten Gebietes vor uns. Die vorliegenden Lieferungen zeigen uns schon, daß das Buch nicht nur gelesen, sondern vor allem **studiert** sein will. Wir wünschen dem Werke die größte Verbreitung. (Emil Abderhalden in „Medizin. Klinik. 1907, Nr. 4".)

Gmelin-Krauts
Handbuch der anorganischen Chemie.
Siebente Auflage.

Herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim**-Bern.

Dank der energievollen Förderung des Herausgebers wie seiner Mitarbeiter liegen heute bereits 27 Lieferungen des auf etwa 80—90 Lieferungen berechneten Werkes vor und nach dem gegenwärtigen Stande der Bearbeitung gilt ein Abschluß des ganzen Werkes nach folgender Einteilung binnen weiteren 2 Jahren als gesichert.

Band I, 1. Abt.: Sauerstoff, Ozon, Atmosphärische Luft, Wasserstoff, Wasser, Wasserstoffperoxyd, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.
2. „ Fluor, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Bor, Kohlenstoff.
Band II, 1. Abt.: Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.
2. „ Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.
Band III, 1. Abt.: Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.
2. „ Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut, Germanium.
Band IV, 1. Abt.: Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Zinn, Thallium, Blei, Eisen.
2. „ Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber.
3. „ Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.
Band V: Thorium, Zirkonium, Tantal, Niob, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium.

Das Werk ist erhältlich in Lieferungen zum Subskriptionspreise von **je 1.80 Mk.** und auch in geschlossenen Abteilungen, von denen bis jetzt vorliegt:

II, 1. Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.
Bearbeitet von Dr. F. Ephraim, Privatdozent an der Universität in Bern. Geheftet . . . . . 20 Mk.
In Halbfranz gebunden . . . . . 23 „

Der Gmelin-Kraut hat wegen der Vollständigkeit seiner Angaben immer als ein Werk von höchster Autorität gegolten. Angesichts des gewaltigen Zuwachses an neuem tatsächlichen Stoff und der Durcharbeitung neuer Theorien innerhalb der letzten Dezennien erfordert eine neue Auflage des Standard-Werkes nicht nur einen unermüdlichen Fleiß, sondern legt auch dem Herausgeber eine große Verantwortung auf, denn der Ruhm der unbedingten Zuverlässigkeit muß dem Werke natürlich gewahrt bleiben . . .

Die große Sachkenntnis und Energie des Herrn Friedheim gibt uns die Gewißheit, daß er, unterstützt von sorgfältig gewählten Mitarbeitern, ein Werk schaffen wird, welches als Gmelin-Friedheim die würdige Neugestaltung des Gmelin-Kraut sein wird. Die bis jetzt erschienenen Lieferungen rechtfertigen dies Vertrauen.

(Prof. Dr. Biedermann im „Chem.-Techn. Jahrbuch".)

Digitized by Google

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Grundriß einer Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik

zugleich

Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie.

Von **Dr. Richard Ehrenfeld,**
Privatdozenten an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Mit 4 Bildnissen.

Gr. 8°. Geheftet 8 Mk.

Das vorliegende Buch ist eines von denen, welchem man nur die weiteste Verbreitung wünschen kann. Denn der Verf. hat es verstanden, nicht nur eine fesselnde, sondern auch eine gründliche und überaus klare Darstellung des schwer übersehbaren Entwicklungsganges chemischer Atomistik zu geben. Ausgehend von allgemeinen Darlegungen über logischen und psychologischen Ursprung der Atomistik wird die ungeheuere Materie, an der nunmehr weit über zweitausend Jahre lang die größten Geister gearbeitet haben, in ungemein anziehender Weise besprochen, wobei auch die neuesten Forschungen über die Elektronen und die erkenntnistheoretischen Bestrebungen von F. Wald und W. Ostwald eingehende Berücksichtigung erfahren haben. Es ist unmöglich, an dieser Stelle eine kurze Inhaltsübersicht zu geben, da aber der Wert des Buches nicht allein in der Fülle des Gebotenen, als vielmehr in der Art und Weise, wie der Stoff behandelt wird, begründet ist, so kann auch hiervon abgesehen werden. Es sei deshalb auf das Werk selbst verwiesen, dessen Anschaffung infolge des Genusses, den sein eingehendes Studium bereitet, niemand gereuen wird.

(Zeitschrift für angewandte Chemie. 1907. XX. 5.)

Max Eyth.

Im Strom unserer Zeit.

3 Bände.

Geheftet . . . . . je 5 Mk.
In Leinwand gebunden . . . . . je 6 Mk.

Band 1. **Lehrjahre.**
Band 2. **Wanderjahre.**
Band 3. **Meisterjahre.**

In Halbfranz gebundene Exemplare der drei Bände sind auch für 20 Mk. erhältlich.

„Sie verdienen es, vor hundert anderen Bänden gelesen und wieder gelesen zu werden." **(Koehlers Lit. Weihnachtskatalog.)**

Digitized by Google

Inhalt.

Seite.

Bütschli, O., Über die Einwirkung von konzentrierter Kalilauge und konzentrierter Lösung von kohlensaurem Kali auf kohlensauren Kalk, sowie über zwei dabei entstehende Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk. Mit Abbildungen im Texte 277

Weber, R. H., Unipolarinduktion in Dielectricis. Mit Abbildungen im Texte 331

Schwalbe, E., Die Entstehung der Geschwülste im Lichte der Teratologie 337

Quincke, G., Eis, Eisen und Eiweiß 355

Quincke, G., Die glatte Meeresoberfläche nach dem Ausbruch des Vesuv im April 1906 367

Schröder, O., Eine gestielte Acanthometride (Podactinelius sessilis nov. gen. nov. spec.) 369

Straßer, R., Über Scheinkristalle aus dem Buntsandstein bei Heidelberg. Mit 2 Tafeln (III. IV.) und 1 Textabbildung 371

Tischler, G., Ernst Pfitzer. Gedächtnisrede. Mit Porträt 397

Schuberg, A., Über Zellverbindungen. Vorläufiger Bericht. II 426

Ebler, E., Der Arsengehalt der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. Haardt 435

Schröder, O., Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Myxosporidien. Mit Abbildungen im Texte 455

Die **Gesamtsitzungen** des **Naturhistorisch-Medizinischen Vereins** finden, mit Ausnahme der Ferienmonate, regelmäßig am ersten Freitag jedes Monats statt und werden den Mitgliedern jeweils besonders angezeigt.

Von den in den **Verhandlungen** abgedruckten Arbeiten werden den Verfassern 100 Sonderabzüge unentgeltlich geliefert. **Manuskriptsendungen** bittet man an den Schriftführer Prof. **A. Schuberg,** Werderstraße 32, zu richten.

C. F. Wintersche Buchdruckerei.

Digitized by Google

MAR 2 9 1909

VERHANDLUNGEN

DES

NATURHISTORISCH-MEDIZINISCHEN VEREINS

ZU

HEIDELBERG.

NEUE FOLGE

ACHTER BAND

FÜNFTES HEFT.

MIT EINER TAFEL.

(AUSGEGEBEN IM DEZEMBER 1908.)

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1908.

Verlags-Archiv Nr. 294.

Digitized by Google

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Von den

Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg

Neue Folge

erschienen und sind bis auf weiteres die nachfolgenden Hefte zu den beigesetzten Preisen erhältlich. Die mit einem * versehenen Hefte sind vergriffen.

Band I.	Heft 1	4.— Mk.	Band V.	Heft 1	4.— Mk.
	„ 2	1.60 „		„ 2	2.80 „
	„ 3	3.— „		„ 3	4.— „
	„ 4	8 — „		„ 4	5.— „
	„ 5	2.40 „		„ 5*	4.80 „
Band II.	Heft 1	2.— „	Band VI.	Heft 1	2.80 „
	„ 2	6.— „		„ 2	4.— „
	„ 3	2.— „		„ 3	2.40 „
	„ 4	3.60 „		„ 4	6.— „
	„ 5	6.40 „		„ 5	4.80 „
Band III.	Heft 1	3.— „	Band VII.	Heft 1	7.20 „
	„ 2	4.40 „		„ 2	12.— „
	„ 3	2.— „		„ 3/4	8.60 „
	„ 4	5.— „		„ 5	4.— „
	„ 5	7.20 „	Band VIII.	Heft 1	7.— „
Band IV.	Heft 1	7.40 „		„ 2	4.— „
	„ 2	2.— „		„ 3/4	7.50 „
	„ 3	4.80 „		„ 5	3.— „
	„ 4	2.— „	Band IX.	Heft 1	8.— Mk.
	„ 5	3.— „		„ 2/3	15.— „

Vor kurzem erschien:

Bemerkenswerte Bäume
im Großherzogtum Baden.

(Forstbotanisches Merkbuch.)

Mit 214 Abbildungen nach photographischen Naturaufnahmen

von

Dr. Ludwig Klein

o. Professor der Botanik und Direktor des Botanischen Instituts und des Botanischen Gartens an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Herausgegeben mit Unterstützung des Großherzogl. Ministeriums der Justiz, des Kultus und Unterrichts.

In Leinwand gebunden 4 Mark.

Digitized by Google

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Soeben erschien:

Klinischer Atlas der Nervenkrankheiten

von

Dr. S. Schönborn, und **Dr. Hans Krieger,**

Privatdozent an der Universität Heidelberg
Ambulanzarzt der med. Klinik.

weil. Assistent der Heidelberger med. Klinik.

Mit einem Vorwort

von

Geheimerat Prof. Dr. **W. Erb,** Heidelberg.

Mit 186 Lichtdrucktafeln und 13 Textfiguren.

In Halbleinwand gebunden 28 Mark.

Jede größere Buchhandlung ist in der Lage, das Werk zur Ansicht vorzulegen.

Der hier von den Erbschen Schülern der Öffentlichkeit übergebene Atlas entspricht einem lange bestehenden klinischen Bedürfnis, welchem bisher jeder klinische Lehrer mit eigenen Mitteln nach Möglichkeit nachzukommen suchte. Das dargebotene Werk mit seinen meist vorzüglichen Bildern — es enthält 186 Lichtdrucktafeln — wird ihm zu Demonstrations- und Unterrichtszwecken eine willkommene Ergänzung bzw. ein Ersatz in mancher Hinsicht sein, wo es ihm selbst nicht gelang, so charakteristische Fälle und so schöne Bilder zu gewinnen, aber auch für den Einzelnen, der sich für das Studium der Nervenkrankheiten, für typische normale und pathologische Körperformen, welche sich im Bilde wiedergeben lassen, Belehrung und Nutzen bringen, denn es ist nicht zu bezweifeln, daß durch das Studium eines guten Lichtbildes unser Blick für lebendige Körperform geschärft wird. **(Berliner Klinische Wochenschrift.)**

Die Erbsche Klinik hat noch kurz vor dem Rücktritt ihres Leiters der medizinischen Literatur ein prächtiges Werk beschert. Auf nahezu 200 technisch vollendeten Lichtdrucktafeln bringen Schönborn und Krieger eine Darstellung fast der gesamten Neurologie in charakteristischen Bildern, die ein kurzer Text erläutert. Überwiegend sind typische Fälle in ungemein geschickt gewählten Stellungen wiedergegeben, und selbst für so schwierige Probleme wie die bildliche Darstellung der Thomsen'schen Krankheit oder der Chorea minor haben die Verfasser eine glückliche Lösung gefunden. Zwei „Normaltafeln" mit Abbildungen der wichtigsten Muskelfunktionen beim Gesunden erleichtern wesentlich das Verständnis der pathologischen Formveränderungen. Das Werk ist nicht nur ein wertvolles Hilfsmittel für den klinischen Unterricht — es ist auch in hohem Maße geeignet, beim Selbststudium den „neurologischen Blick" zu schärfen und seltene Krankheitsbilder wieder ins Gedächtnis zurückzurufen.
(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)

Digitized by Google

Inhalt.

	Seite
Rosthorn, Professor v., Einleitende Ansprache und Begrüßung	467
Schuberg, A., Der Naturhistorisch-Medizinische Verein Heidelberg 1856—1906	485
Quincke, G., Drahtlose Telegraphie	506
Nissl, F., Über die Entwicklung der Psychiatrie in den letzten 50 Jahren	510
Braus, H., Pfropfung bei Tieren. Mit einer Tafel (VI)	525
Vereinsnachrichten 1905—07	IX

Die **Gesamtsitzungen** des **Naturhistorisch-Medizinischen Vereins** finden, mit Ausnahme der Ferien, regelmäßig am ersten Freitag jeden Monates statt und werden den Mitgliedern jeweils besonders angezeigt.

Von den in den **Verhandlungen** abgedruckten Arbeiten werden den Verfassern 100 Sonderabzüge unentgeltlich geliefert. **Manuskriptsendungen** bittet man an den Schriftführer unter folgender Adresse zu richten: „Geologisch-Paläontologisches Institut (zu Händen des Herrn Professor Dr. W. Salomon) Heidelberg, Hauptstr. 52 II".

C. F. Wintersche Buchdruckerei.

Digitized by Google

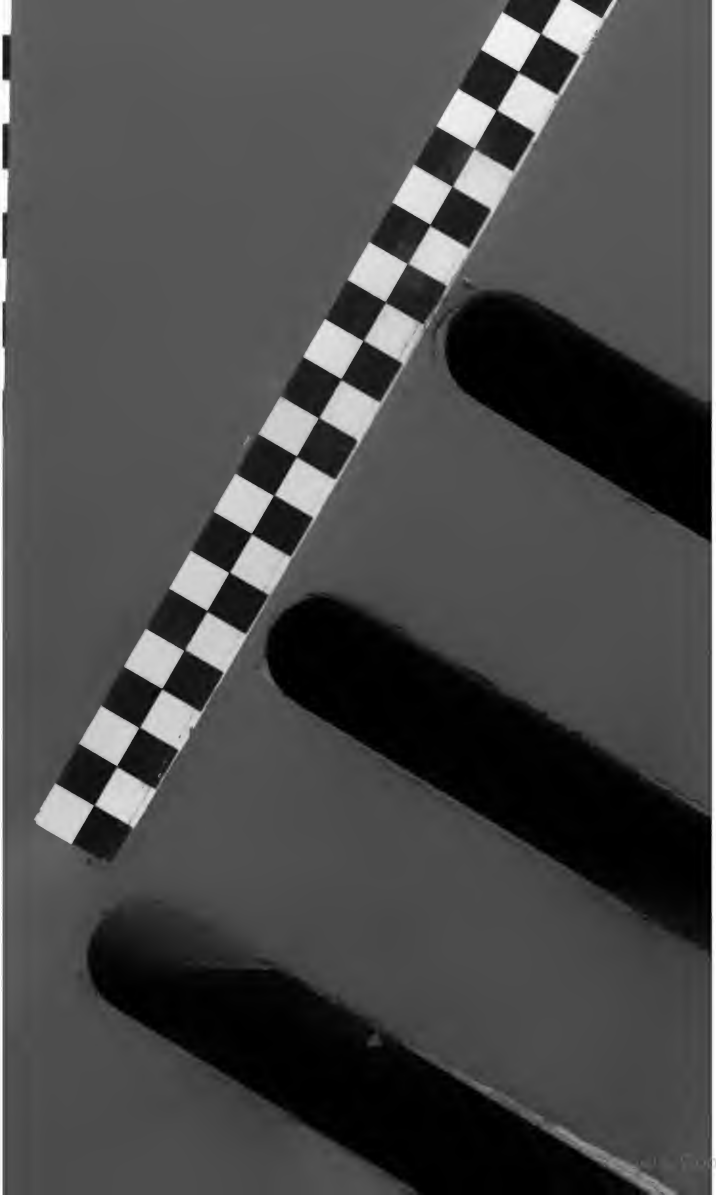
Digitized by Google

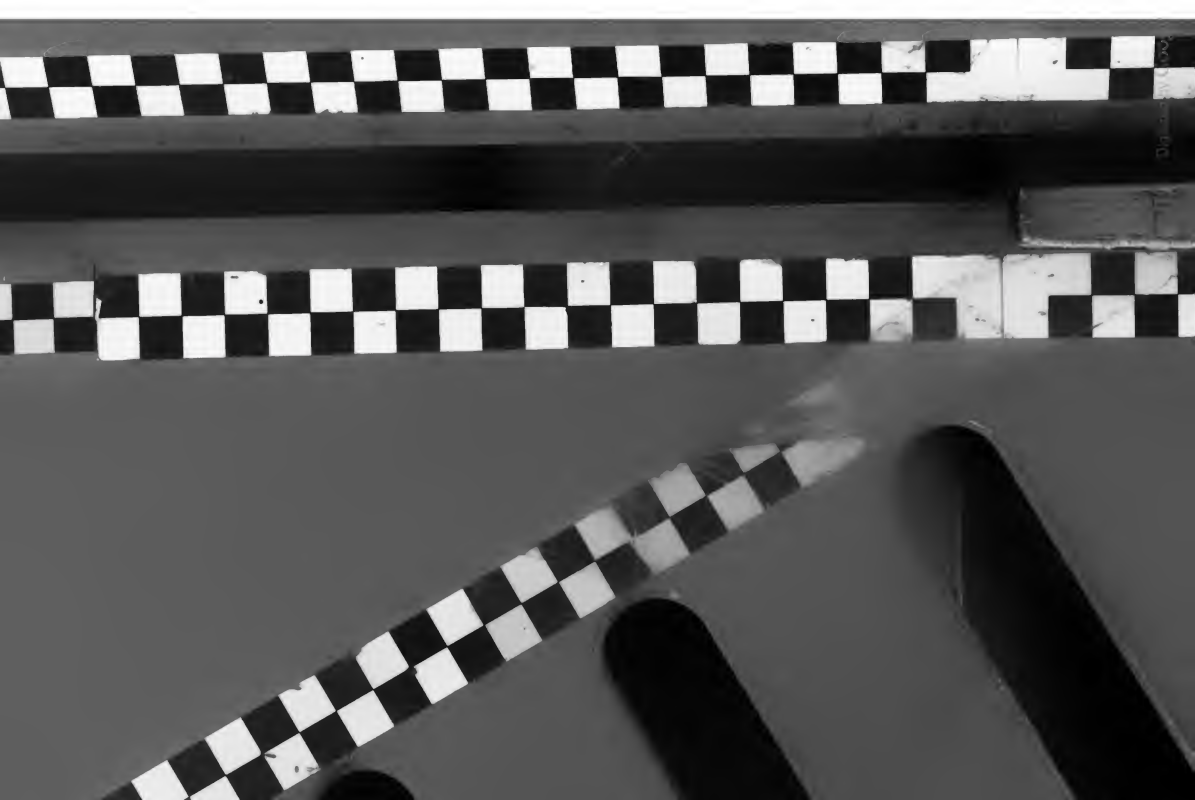
Digitized by Google

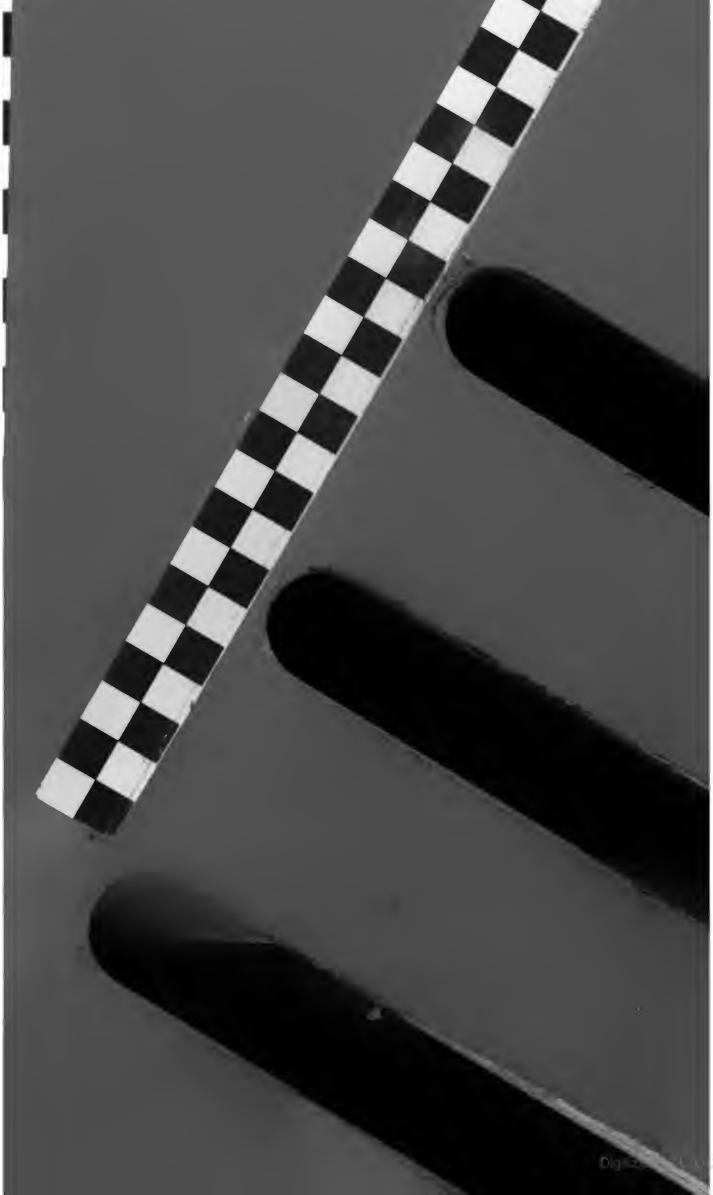
Digitized by Google

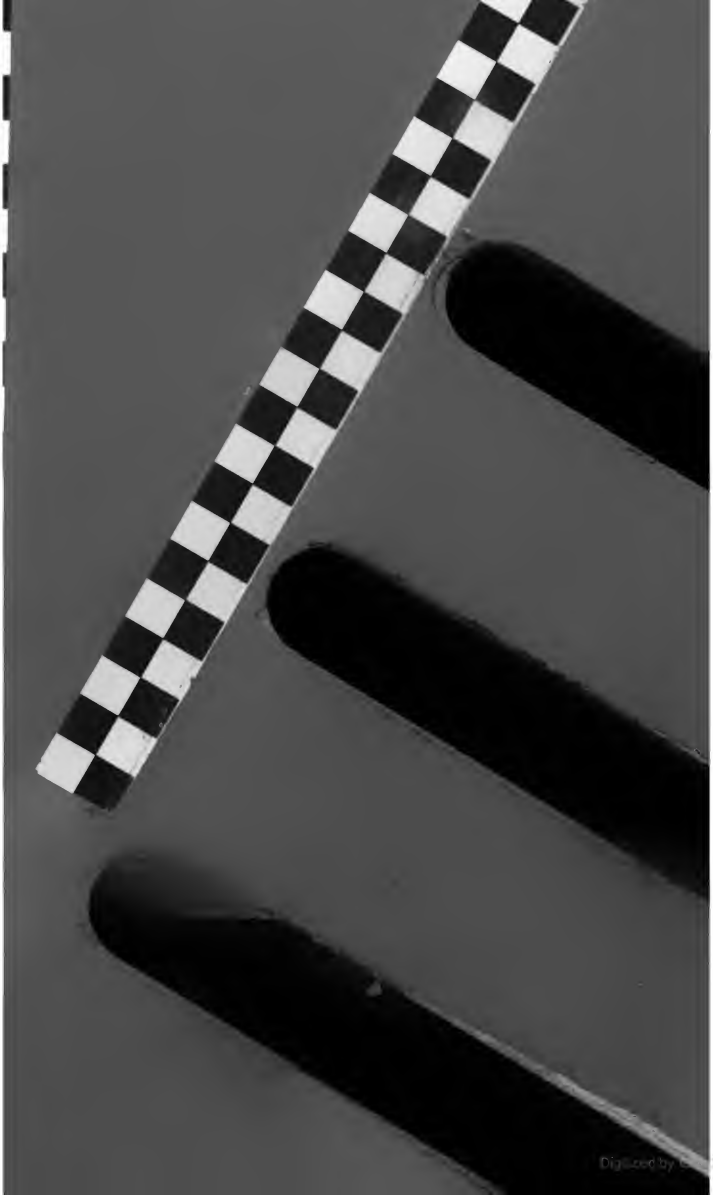
328026
Q
49
.H7
n.f.
v. 8
NATURHISTORISCH-
MEDIZINISCHEN VEREINS
ZU HEIDELBERG
Verhandlungen
1904-1908
Apr12'63 Interlibrary Loan

UNIVERSITY OF CHICAGO
65 398 210
Digitized by Google








Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Class 505 Book P53

University of Chicago Library

BERLIN COLLECTION

GIVEN BY

MARTIN A. RYERSON

H. H. KOHLSAAT
CHAS. L. HUTCHINSON
H. A. RUST
A. A. SPRAGUE
BYRON L. SMITH
C. R. CRANE
CYRUS H. McCORMICK
C. J. SINGER

CARDS MADE

Digitized by Google